n° d'ordre :
ORSAY
Série A, N°
N° D'ordre : 1096

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Mireille AYMAR-FEHRENBACH

LABORATOIRE AIMÉ COTTON
C. N. R. S.

POUR OBTENIR

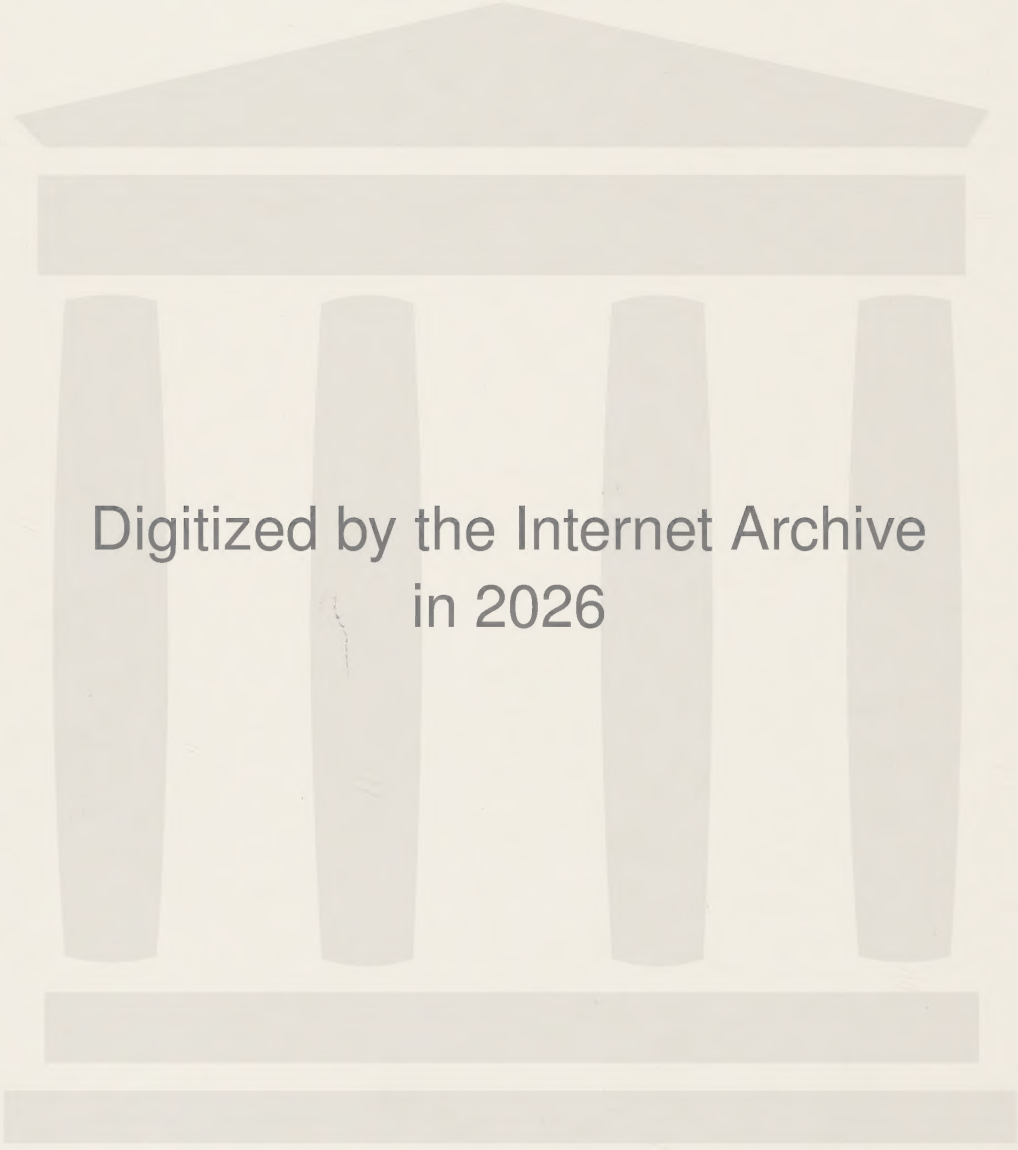
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Contribution à la détermination théorique des probabilités de transition dipolaire électrique dans les spectres atomiques. Application aux spectres des gaz rares et des métalloïdes.

SOUTENUE LE 3 Avril 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT : Président

MM. M. DUFAY
S. FENEUILLE
C. MOSER
H. VAN REGEMORTER
} Examinateurs


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548019_0009

n° d'ordre :

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Mireille AYMAR-FEHRENBACH

LABORATOIRE AIMÉ COTTON
C. N. R. S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Contribution à la détermination théorique des probabilités de transition dipolaire électrique dans les spectres atomiques. Application aux spectres des gaz rares et des métalloïdes.

SOUTENUE LE 3 Avril 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT	Président
MM. M. DUFAY	Examinateurs
S. FENEUILLE	
C. MOSER	
H. VAN REGEMORTER	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je prie Messieurs les Professeurs JACQUINOT et CHABBAL d'accepter l'expression de mes remerciements pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au Laboratoire Aimé Cotton.

Monsieur MOSER, Directeur de Recherche, mon parrain au C.N.R.S., voudra bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Serge FENEUILLE qui m'a initiée à la spectroscopie théorique et m'a proposé le sujet de cette thèse. Ses précieux conseils et ses encouragements m'ont constamment soutenue et dirigée tout au long de ce travail.

Je remercie sincèrement Marcel KLAPISCH qui m'a aidée à me familiariser avec sa méthode du champ central et m'a fait bénéficier de ses critiques et suggestions.

L'atmosphère de sympathie qui règne au laboratoire et l'amicale coopération de chacun m'ont permis de mener à bien ce travail. Les nombreux échanges d'idées que j'ai pu avoir avec les membres de l'équipe des théoriciens, en particulier avec Eliane LUC et Jacques BAUCHE, m'ont toujours stimulée dans mes recherches. J'ai profité de l'aide efficace de Marie-Gabrielle SCHWEIGHOFER dans l'étude des spectres de K II et Ca III . Les calculs sur ordinateur n'auraient pu être réalisés sans l'assistance très généreuse de Annik CARLIER,

Jocelyne SINZELLE et Yves BORDARIER. Je voudrais citer aussi tous ceux qui ont participé à la réalisation matérielle de cette thèse, lecture du manuscrit, figures, dactylographie et impression, mais la liste serait trop longue ... Que tous veuillent bien trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je suis aussi reconnaissante envers les responsables et les techniciens du centre de calcul UNIVAC de la Faculté des Sciences d'Orsay grâce auxquels une partie importante de ce travail a pu être réalisée dans les meilleures conditions.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : GRANDEURS FONDAMENTALES 3

I.1 RAPPELS 3

I.1.1 Coefficients d'EINSTEIN 4

I.1.2 Théorie classique du rayonnement et de l'absorption 5

I.1.3 Théorie semi-classique du rayonnement 5

I.1.4 Théorie quantique du rayonnement 6

I.2 DEFINITIONS 8

I.2.1 Force de raie 8

I.2.2 Probabilité d'émission spontanée 10

I.2.3 Probabilité et force d'oscillateur d'émission induite et d'absorption 10

I.2.4 Durée de vie 11

CHAPITRE II : METHODES THEORIQUES DE DETERMINATION DES PROBABILITES DE TRANSITION 13

II.1 INTRODUCTION 13

II.2 METHODES A PRIORI 17

II.2.1 Modèle à particules indépendantes 17

II.2.2 Modèle multiconfigurationnel 18

II.2.3 Remarques 20

II.3 DEVELOPPEMENT EN FONCTION DE 1/Z 21

II.4 METHODES SEMI-EMPIRIQUES 23

II.4.1 Approximation de COULOMB 24

II.4.2 Autres méthodes semi-empiriques 25

II.4.3 Remarques 26

II.5 METHODES DU CHAMP CENTRAL 27

CHAPITRE III 31

III.1 INTRODUCTION 31

III.2 METHODE 32

III.2.1 Méthode du potentiel paramétrique 33

III.2.2 Méthode empirique 34

III.2.3 Calcul des forces de raie 35

III.2.4 Conclusion 39

III.3 ETUDE DES SPECTRES D'ENERGIE 40

III.3.1 Potentiel central paramétrique 40

III.3.2 Couplage intermédiaire - Mélange des configurations 45

III.4 PROBABILITES DE TRANSITION - DUREES DE VIE 49

III.4.1 Introduction 49

III.4.2 Gaz rares neutres, K II , Ca III 53

III.4.3 Spectres de S I , S II , P I et Se I 60

III.4.4 Transitions $3s3p^{m+1} \rightarrow 3s^2 3p^m$ des séquences isoélectroniques de P I et S I 62

III.5 ROLE DU COUPLAGE INTERMEDIAIRE ET DU MELANGE DES CONFIGURATIONS 64

III.5.1 Rôle du couplage intermédiaire 64

III.5.2 Mélange entre configurations quasi-dégénérées 66

III.5.3 Validité et limites du traitement du mélange entre configurations quasi-dégénérées 71

III.6 TESTS THEORIQUES DE VALIDITE DE LA METHODE 73

III.6.1 Fonctions d'onde 73

III.6.2 Comparaison des résultats obtenus avec les deux expressions S_r et S_∇ de la force de raie 75

CONCLUSION 79

REFERENCES 83

ARTICLES PRESENTES

ANNEXE I

M. AYMAR, M. CRANCE and M. KLAPISCH, J. Physique 31 (1970) C4-141.

"Results of parametric potential method applied to rare gases".

ANNEXE II

M. AYMAR, S. FENEUILLE and M. KLAPISCH, Nuclear. Instrum. and Methods, 90 (1970) 137.

"Theoretical transition probabilities and lifetimes in noble gas spectra".

ANNEXE III

M. AYMAR, Physica, 57 (1972) 178.

"Etude théorique des probabilités de transition et des interactions de configurations proches dans les spectres des gaz rares".

ANNEXE IV

M. AYMAR et M. G. SCHWEIGHOFER, soumis à Physica.

"Etude théorique des durées de vie et des facteurs de Landé dans les spectres de Ar I , K II et Ca III ".

ANNEXE V

M. AYMAR, à paraître dans Nuclear Instrum. and Methods,

"Proceedings of the Third International Conference on Beam-Foil Spectroscopy, Tucson - Octobre 1972".

"Cancellation effects in computed lifetimes of $3s3p^{6}$ levels for third-row atoms and ions ".

ANNEXE VI

M. AYMAR, à paraître dans Physica.

"Détermination théorique des probabilités de transition dans les spectres de S I et S II .

APPENDICES

APPENDICE A1 - Spectre de Ar I 1

APPENDICE A2 - Spectre de Xe I 13

APPENDICE A3 - Spectres de K II et Ca III 21

APPENDICE A4 - Métalloïdes 39

INTRODUCTION

L'étude des probabilités de transition dans les spectres atomiques a pris un essor important durant les quinze dernières années. En effet l'interprétation de nombreux phénomènes suppose la détermination préalable de ces quantités et ceci dans des domaines aussi divers que l'astrophysique, la recherche spatiale, la physique des plasmas ou celle des lasers.

Dans les études expérimentales d'importants progrès ont été réalisés. Les méthodes assez anciennes de mesure de probabilités de transition en émission, absorption ou dispersion ont largement profité d'améliorations techniques récentes. Les méthodes de mesure des durées de vie se sont multipliées ; citons en particulier les méthodes par déplacement de phase ou par coïncidences retardées, les techniques de croisement de niveaux en champ nul qui fournissent les valeurs précises de quelques durées de vie et la spectroscopie par faisceau-lame qui permet d'obtenir les durées de vie de nombreux niveaux excités appartenant à des ions. Ces diverses méthodes expérimentales sont décrites dans plusieurs articles de revue parmi lesquels on peut signaler ceux de FOSTER [1]) et de CORNEY [2]).

Parallèlement à cet essor expérimental, les études théoriques se sont beaucoup développées, grâce aux progrès réalisés dans l'étude de la structure atomique et au développement considérable du calcul sur ordinateur.

Devant l'abondance des résultats soit expérimentaux, soit théoriques, un centre de compilation de ces données a été créé au "National Bureau of Standards". Ce centre publie régulièrement la bibliographie de tous les articles concernant les probabilités de transition [3]; il a en outre fait paraître deux livres où sont répertoriées et analysées les valeurs des probabilités de transition obtenues pour les spectres neutres ou ionisés des atomes de charge nucléaire $Z \leqslant 20$ [4,5].

Cependant il apparaît souhaitable de développer encore les mesures expérimentales et les déterminations théoriques d'un grand nombre de probabilités de transition. Nous avons essayé de mettre au point une méthode, avant tout efficace, qui permette de calculer assez simplement, mais néanmoins avec une assez bonne précision, un grand nombre de probabilités de transition dans un spectre. Nous avons limité notre étude aux transitions dipolaires électriques des spectres de gaz rares et de métalloïdes.

Le premier chapitre est consacré au rappel des grandeurs fondamentales. Les diverses méthodes théoriques de détermination des probabilités de transition sont décrites dans le deuxième chapitre. Enfin notre méthode elle-même, ainsi que les résultats obtenus font l'objet du dernier chapitre.

CHAPITRE I

GRANDEURS FONDAMENTALES.

I.1 RAPPELS.

Les échanges d'énergie entre un atome et le rayonnement se caractérisent par des phénomènes d'émission et d'absorption de photons ; ces échanges correspondent aux transitions radiatives entre les divers états de l'atome. Les diverses théories du rayonnement permettant d'étudier les transitions à un photon du type dipolaire électrique sont rappelées brièvement dans les paragraphes suivants ; à cette occasion les grandeurs fondamentales ainsi que certaines relations entre ces grandeurs seront définies dans le système MKSA .

Nous étudions les transitions entre un niveau supérieur i d'énergie E_i et de poids statistique g_i (nombre de sous-niveaux dégénérés d'énergie E_i) et un niveau inférieur j d'énergie E_j et de poids statistique g_j , avec émission ou absorption d'un photon de fréquence $\nu = (E_i - E_j)/h$.

I.1.1 Coefficients d'EINSTEIN.

On considère un rayonnement de densité spectrale $\rho(\nu)$ et des atomes enfermés dans une enceinte. Pour obtenir un bilan d'équilibre thermodynamique compatible avec la loi de PLANCK, EINSTEIN introduit les trois processus d'émission spontanée, d'émission induite et d'absorption. Un atome dans l'état supérieur i est susceptible de passer à l'état inférieur j avec émission d'un photon de fréquence ν et ce processus est soit spontané, soit induit par le rayonnement : soit A_{ij} la probabilité d'émission spontanée par unité de temps et $B_{ij}\ \rho(\nu)$ celle d'émission induite. Un atome dans l'état inférieur j peut absorber un photon de fréquence ν et passer au niveau supérieur i : soit $B_{ji}\ \rho(\nu)$ la probabilité d'absorption par unité de temps.

Le bilan d'équilibre thermodynamique fournit les relations d'EINSTEIN :

$$\left.\begin{aligned} A_{ij} &= \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{ij} \\ g_i B_{ij} &= g_j B_{ji} \end{aligned}\right\} \quad [I.1]$$

Ces relations, déterminées dans le cadre de l'équilibre thermodynamique, sont en fait valables en toute généralité comme cela peut être montré en utilisant la théorie quantique des champs. Cependant les expressions des coefficients d'EINSTEIN peuvent être obtenues plus simplement à partir de théories classiques et semi-classiques.

I.1.2 Théorie classique du rayonnement et de l'absorption.

Le principe de correspondance fournit la transposition quantique de la théorie classique du rayonnement d'un dipole de HERTZ : le coefficient A_{ij} d'émission spontanée s'exprime alors en fonction du moment dipolaire électrique $\vec{D}$ de l'atome [6] :

$$\vec{D} = e\,\vec{r} = e \sum_n \vec{r}_n \qquad [I.2]$$

où $\vec{r}_n$ est le vecteur position de l'électron n .

La théorie classique de l'absorption permet d'introduire une nouvelle grandeur, la force d'oscillateur d'absorption. Un dipole oscillant classique soumis à un rayonnement de spectre continu absorbe une partie de l'énergie apportée par le rayonnement. La force d'oscillateur d'absorption f_{ji} est le nombre d'oscillateurs qu'il faut associer à un atome dans l'état j pour que le coefficient classique d'absorption soit égal au coefficient d'EINSTEIN B_{ji} ; la force d'oscillateur, grandeur sans dimension, est donnée par :

$$f_{ji} = 4\pi\,\varepsilon_0 \frac{m\,h\,\nu}{\pi\,e^2}\,B_{ji} \qquad [I.3]$$

I.1.3 Théorie semi-classique du rayonnement.

La théorie classique ne permet pas de rendre compte du processus d'émission induite. Ce phénomène peut être interprété par l'étude semi-classique de la perturbation apportée à un atome par le champ électromagnétique créé par un rayonnement de spectre continu $\rho(\nu)$ [7]. En utilisant le premier ordre de la théorie des perturbations dépendant du temps, on peut exprimer le coefficient B_{ij} en fonction de l'opéra-

teur gradient $\vec{\nabla}$ défini par :

$$\vec{\nabla} = \frac{i}{\hbar} \sum_n \vec{p}_n = \frac{im}{\hbar} \sum \vec{v}_n \qquad [I.4]$$

où $\vec{p}_n$ est la quantité de mouvement de l'électron n et $\vec{v}_n$ la vitesse de cet électron.

Cette théorie semi-classique ne permet pas de rendre compte du processus d'émission spontanée.

I.1.4 Théorie quantique du rayonnement.

Pour étudier de manière plus rigoureuse les lois du rayonnement il faut faire appel à la théorie quantique des champs. Il est possible de développer les grandeurs électromagnétiques, en particulier le potentiel vecteur $\vec{A}$, sur un ensemble complet d'ondes planes transversales monochromatiques. Un mode de vibration est caractérisé par le vecteur de propagation $\vec{k}$, la fréquence de vibration ν et la polarisation de l'onde $\vec{\varepsilon}^{\bar{\omega}}$ $(\bar{\omega} = 1,2)$. Le champ libre est quantifié en faisant correspondre à chaque mode de vibration un oscillateur quantique de même fréquence ; ce champ quantifié représente un système de bosons. Pour un spectre de rayonnement continu on peut définir les probabilités de transition par unité de temps correspondant aux trois processus d'échange entre l'atome et le rayonnement. L'étude des transitions à un photon peut être réalisée en faisant certaines approximations : l'interaction entre l'atome et le rayonnement est traité au premier ordre de la théorie des perturbations ; les électrons sont traités dans l'approximation de PAULI.

Pour une transition entre les états i et j définis par les fonctions d'onde Ψ_i et Ψ_j, la probabilité, par unité de temps et d'angle solide, d'émission spontanée d'un photon caractérisé par $\vec{\varepsilon}^{\omega}$, $\vec{k}$, ν s'écrit alors [8,9] :

$$\omega_{i\to j}\, d\Omega = \frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0}\,\frac{e^2\nu}{m^2c^3\pi}\,\left|\langle\Psi_i|\sum_n (\vec{p}_n\cdot\vec{\varepsilon}^{\omega})\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n}|\Psi_j\rangle\right|^2 d\Omega$$

Le champ électromagnétique est celui d'une onde plane, qui dans le domaine optique a une longueur d'onde très supérieure aux dimensions de l'atome ; on peut alors remplacer $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par 1 ce qui conduit à n'étudier que les transitions de caractère dipolaire électrique. On obtient alors en introduisant l'opérateur gradient :

$$\omega_{i\to j}\, d\Omega = \frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0}\,\frac{e^2\nu\pi}{m^2c^3}\,\left|\langle\Psi_i|\vec{\nabla}\cdot\vec{\varepsilon}^{\omega}|\Psi_j\rangle\right|^2 d\Omega$$

Pour obtenir le coefficient d'EINSTEIN A_{ij} il faut préciser les nombres quantiques des états i et j :

$$|\Psi_i\rangle = |\alpha_i\ J_i\ M_i\rangle \qquad \text{et} \qquad |\Psi_j\rangle = |\alpha_j\ J_j\ M_j\rangle\ .$$

Les poids statistiques des niveaux s'écrivent alors :

$$g_i = 2\,J_i + 1 \qquad \text{et} \qquad g_j = 2\,J_j + 1$$

Le coefficient d'EINSTEIN A_{ij} est la probabilité par unité de temps, d'émission spontanée d'un photon de polarisation quelconque dans tout l'espace. De plus on considère une transition entre un état initial non polarisé et un état final d'orientation quelconque. On passe de $\omega_{i\to j}\, d\Omega$ à A_{ij} en intégrant sur les angles

d'émission, en sommant sur les deux états de polarisation, en faisant la moyenne sur M_i et en sommant sur M_j :

$$A_{ij} = \frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0}\,\frac{8\pi\,e^2\nu\,\hbar}{3m^2c^3}\,\frac{1}{g_i}\sum_{M_i,M_j}\left|\langle\alpha_i\ J_i\ M_i|\vec{\nabla}|\alpha_j\ J_j\ M_j\rangle\right|^2 \qquad [I.5]$$

avec

$$\sum_{M_i,M_j}\left|\langle\alpha_i\ J_i\ M_i|\vec{\nabla}|\alpha_j\ J_j\ M_j\rangle\right|^2 = 3\sum_{M_i,M_j}\left|\langle\alpha_i\ J_i\ M_i|\nabla_q|\alpha_j\ J_j\ M_j\rangle\right|^2 \qquad [I.6]$$

où ∇_q représente l'une quelconque des trois composantes du vecteur $\vec{\nabla}$ dans un repère orthonormé.

I.2 DEFINITIONS

I.2.1 Force de raie.

Dans la théorie classique, le coefficient A_{ij} s'exprime en fonction de l'opérateur longueur du dipole [I.2], tandis que dans la théorie quantique il s'exprime en fonction de l'opérateur gradient c'est-à-dire de l'opérateur vitesse du dipole [I.4]. Si les fonctions d'onde $|\alpha_i\ J_i\ M_i\rangle$ et $|\alpha_j\ J_j\ M_j\rangle$ sont fonctions propres de l'hamiltonien du système, correspondant aux valeurs propres E_i et E_j, les deux expressions de A_{ij} sont identiques. En effet la relation de commutation :

$$[\vec{r},H] = \frac{\hbar^2}{m}\vec{\nabla}$$

entraîne :

$$\langle\alpha_i\ J_i\ M_i|\vec{\nabla}|\alpha_j\ J_j\ M_j\rangle = -\frac{m}{\hbar^2}(E_i - E_j)\langle\alpha_i\ J_i\ M_i|\vec{r}|\alpha_j\ J_j\ M_j\rangle \qquad [I.7]$$

Les relations [I.5] et [I.7] donnent alors :

$$A_{ij} = \frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0}\,\frac{32\,e^2\,\pi^3\,\nu^3}{3\,h\,c^3}\,\frac{1}{g_i}\sum_{M_i,M_j}\left|\langle\alpha_i\ J_i\ M_i|\vec{r}|\alpha_j\ J_j\ M_j\rangle\right|^2 \qquad [I.8]$$

Cette expression est celle donnée par la théorie classique [6].

Pour un atome dont l'hamiltonien se réduit à :

$$H = \sum_n \frac{h^2}{2m}\Delta_n - \frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0}\sum_n \frac{Z\,e^2}{r_n} + \frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0}\sum_{n>n'}\frac{e^2}{r_{nn'}}$$

la relation de commutation

$$[\vec{\nabla},H] = Z\,e^2\sum_n \frac{\vec{r}_n}{r_n^3}$$

fournit une troisième expression de A_{ij} dépendant de l'opérateur accélération du dipole.

Une grandeur symétrique par rapport aux niveaux i et j est souvent introduite dans les études théoriques : il s'agit de la force de raie S_{ij} d'une transition qui est définie par [6] :

$$A_{ij} = \frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0}\,\frac{32\,\pi^3\,\nu^3}{3\,h\,c^3}\,\frac{1}{g_i}\,S_{ij} \qquad [I.9]$$

Si les fonctions d'onde sont fonctions propres de l'hamiltonien, il existe donc trois expressions identiques pour la force de raie qui dépendent respectivement des opérateurs longueur, vitesse et accélération du dipole :

$$S_r = \sum_{M_i,M_j}\left|\langle\alpha_i\ J_i\ M_i|e\,\vec{r}|\alpha_j\ J_j\ M_j\rangle\right|^2$$

$$S_\nabla = \frac{h^2}{m^2\,\omega^2} = \sum_{M_i,M_j}\left|\langle\alpha_i\ J_i\ M_i|e\,\vec{\nabla}|\alpha_j\ J_j\ M_j\rangle\right|^2 \qquad [I.10]$$

et $$S_\Delta = \frac{1}{m^2\,\omega^4}\sum_{M_i,M_j}\left|\langle\alpha_i\ J_i\ M_i|Z\,e^2\sum_n\frac{\vec{r}_n}{r_n^3}|\alpha_j\ J_j\ M_j\rangle\right|^2$$

I.2.2 Probabilité d'émission spontanée.

Si la longueur d'onde λ (dans le vide) de la transition est exprimée en angström et la force de raie en unité atomique $(e^2a_0^2)$ la relation [I.9] s'écrit :

$$A_{ij} = \frac{2,026 \times 10^{18}}{\lambda^3} \frac{S_{ij}}{g_i} \quad s^{-1} \qquad [I.11]$$

Si on considère toutes les transitions entre les divers niveaux $|\alpha_i\ S_i\ L_i\ J_i>$ provenant d'un même terme $|\alpha_i\ S_i\ L_i>$ et les divers niveaux $|\alpha_j\ S_j\ L_j\ J_j>$ provenant d'un terme $|\alpha_j\ S_j\ L_j>$, on définit la probabilité d'émission spontanée pour un multiplet A_{ij}^{mult}. Dans le formalisme dépendant de la longueur du dipole celle-ci s'écrit :

$$A_{ij}^{mult} = \frac{1}{\bar{\lambda}^3} \frac{1}{\sum_{J_i} (2J_i + 1)} \sum_{J_i J_j} \lambda^3(J_i,J_j) \times (2J_i + 1) \times A_{ij}(J_i,J_j)$$

où la longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ est obtenue à partie des énergies pondérées $\bar{E}_i$ et $\bar{E}_j$, avec :

$$\bar{E}_i = \frac{\sum_{J_i} (2J_i + 1)\ E_i}{\sum_{J_i} (2J_i + 1)}$$

I.2.3 Probabilité et force d'oscillateur d'absorption et d'émission induite.

Les relations [I.1], [I.3] et [1.9] permettent d'exprimer la probabilité d'absorption B_{ji} et la force d'oscillateur f_{ji} en fonction de la force de raie S_{ij} :

$$\left.\begin{aligned} B_{ji} &= \frac{1}{4\pi\ \varepsilon_0} \frac{2\pi}{3\hbar^2} \frac{S_{ij}}{g_j} \\ \text{et} \qquad f_{ji} &= \frac{4\pi m \nu}{3\hbar\ e^2} \frac{S_{ij}}{g_j} \end{aligned}\right\} \qquad [I.12]$$

La probabilité d'émission induite B_{ij} et la force d'oscillateur d'émission induite f_{ij} satisfont les relations :

$$g_i B_{ij} = g_j B_{ji} \quad \text{et} \quad g_i f_{ij} = g_j f_{ji}$$

Dans le domaine optique, l'émission des photons est essentiellement due au processus d'émission spontanée et les probabilités de transition calculées dans notre travail correspondent à ce processus. Cependant pour certaines raies de résonance les expérimentateurs expriment souvent leurs résultats en termes de force d'oscillateur d'absorption ; pour de telles transitions nous calculons f_{ji} à partir de la formule :

$$f_{ji} = \frac{303,7}{\lambda} \quad \frac{S_{ij}}{g_j} \qquad [I.13]$$

ou λ est en angström et S_{ij} en unité atomique.

I.2.4 Durée de vie.

La notion de durée de vie d'un niveau i est liée à la décroissance exponentielle de la population de ce niveau. Si la variation de la population N_i du niveau excité i est uniquement due au processus d'émission spontanée vers des niveaux j d'énergie E_j inférieure à E_i on a :

$$\frac{d N_i}{dt} = - N_i \sum_j A_{ij}$$

En intégrant cette équation on obtient :

$$N_i (t) = N_i (0) \quad \exp \left[- \sum_j A_{ij} \; t \right] \qquad [I.14]$$

Par définition la durée de vie du niveau i s'écrit :

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j A_{ij}} \qquad [I.15]$$

Les mesures de durée de vie, basées sur la relation [I.14], sont souvent affectées par des phénomènes parasites. Citons en particulier le phénomène de cascade, ou émission spontanée à partir de niveaux d'énergie E_ℓ supérieure à E_i, qui affecte tout particulièrement les mesures de durée de vie par spectroscopie par faisceau-lame ; l'équation d'évolution de la population N_i se présente alors comme une somme ponderée d'exponentielles. Citons aussi les phénomènes de collision et d'absorption qui apparaissent lorsque la pression de gaz, dans la région d'interaction, est élevée.

CHAPITRE II

METHODES THEORIQUES DE DETERMINATION DES PROBABILITES DE TRANSITION.

II.1 INTRODUCTION.

Nous décrivons brièvement les diverses méthodes de calcul des probabilités de transition dipolaire électrique en précisant les avantages et les inconvénients de chaque méthode. Pour plus d'informations nous renvoyons aux nombreux articles de revue écrits sur ce sujet ; citons en particulier ceux de CROSSLEY [10], LAYZER et GARSTANG [11] et WEISS [12].

Pour pouvoir calculer la force de raie d'une transition, il est nécessaire de connaître les fonctions d'onde des deux niveaux intervenant dans la transition. Dans le formalisme dépendant de la longueur du dipole, la force de raie $S_r(\alpha J, \alpha' J')$ d'une transition entre les niveaux $|\alpha J>$ et $|\alpha' J'>$ s'écrit conformément aux relations [I.6] et [I.10]:

$$S_r(\alpha J, \alpha' J') = 3 \sum_{MM'} |< \alpha JM \mid z \mid \alpha' J' M' >|^2$$

Le théorème de WIGNER - ECKART donne alors :

$$S_r(\alpha J, \alpha' J') = |< \alpha J \,||\, r\, C^1 \,||\, \alpha' J' >|^2$$

où l'opérateur dipolaire électrique C^1 est défini par :

$$C^1_q = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y^1_q$$

La plupart des méthodes déterminent des solutions approchées de l'équation de SCHRÖDINGER $H\Psi = E\Psi$ où

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\Delta_i}{2} - \frac{Z}{r_i}\right) + \sum_{i>j=1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \qquad [II.1] \ *$$

Le couplage LS est supposé être une bonne approximation du couplage réel. Les méthodes les plus simples utilisent un modèle à particules indépendantes où chaque niveau de l'atome appartient à une configuration bien déterminée. La fonction d'onde d'un état de symétrie donnée s'exprime comme une combinaison linéaire de déterminants de SLATER [6] construits sur des fonctions monoélectroniques ou spin orbitales $\varphi(n, \ell, m_\ell, m_s)$.

$$\Psi = \sum_p c_p \, A \prod_{i=1}^{N} \varphi_i(n_i, \ell_i, m_{\ell_i}, m_{s_i})$$

où A est l'opérateur antisymétriseur et [II.2]

$$\varphi(n, \ell, m_\ell, m_s) = \frac{R_{n\ell}(r)}{r}\, Y^\ell_{m_\ell}(\theta, \varphi)\, \delta(\sigma, m_s)$$

---

* pour simplifier l'écriture, nous utilisons maintenant le système d'unité atomique : $e = \hbar = m = 1$.

Les fonctions monoélectroniques de symétrie sphérique sont celles fournies par l'approximation du champ central [13, 14] (voir § II.4). Les variables angulaires et radiales de chaque électron se séparent et par suite la force de raie s'exprime comme le produit d'un facteur angulaire et d'une grandeur radiale. Si on suppose que les fonctions radiales monoélectroniques intervenant dans Ψ et Ψ' sont orthogonales, on a :

$$S_r(\Psi, \Psi') = \left| \int_0^\infty R_{n\ell}(r)\, r\, R_{n'\ell'}(r)\, dr \right|^2 \left| \langle \Psi \| C^1 \| \Psi' \rangle \right|^2 \qquad [II.3]$$

Le facteur angulaire se traite aisément par les techniques de CONDON et SHORTLEY [6] ou celles de RACAH [15, 16]. La détermination de l'intégrale radiale de transition, notée $\langle n\ell|r|n'\ell' \rangle$ fait l'objet des paragraphes suivants. Certains auteurs considèrent l'intégrale radiale σ définie par

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{4\ell_>^2 - 1}} \langle n\ell|r|n'\ell' \rangle \qquad \text{où} \quad \ell_> = \text{maximum}\ (\ell, \ell').$$

Nous avons vu au chapitre précédent qu'il existe en fait, trois expressions de la force de raie dépendant des opérateurs longueur, vitesse ou accélération du dipole ; ces expressions ne sont pas identiques lorsque les fonctions d'onde sont des solutions approchées de l'hamiltonien du système. La contribution à la force de raie provient pour S_r du domaine où r est grand, pour S_Δ de celui où r est petit et pour S_∇ des valeurs intermédiaires de r. Nous préciserons plus loin la ou les expressions adaptées à chaque méthode.

A l'intérieur d'une configuration, l'approximation du couplage LS n'est en général pas suffisante. Le calcul de la force de raie en couplage intermédiaire procède alors en deux temps. On calcule tout d'abord les éléments de matrice de l'opérateur dipolaire électrique dans un couplage pur, LS en général. Puis on utilise la transformation unitaire entre les états purs $|\Gamma J>$ et les états propres de l'énergie $|\alpha J>$ pour calculer la force de raie :

$$S_r(\alpha J, \alpha' J') = \left| \sum_{\Gamma,\Gamma'} <\alpha J \mid \Gamma J><\Gamma J \| rC^1 \| \Gamma' J'><\Gamma' J' \mid \alpha' J'> \right|^2$$

Le couplage intermédiaire des niveaux est obtenu en diagonalisant la matrice d'énergie construite sur une base d'états purs. L'hamiltonien du système comprend alors le couplage spin-orbite. Les intégrales radiales qui interviennent dans les éléments de matrice sont soit calculées à partir de fonctions radiales monoélectroniques, soit considérées comme des paramètres qui permettent d'ajuster les énergies théoriques aux valeurs expérimentales ; cette dernière méthode empirique [6, 17] sera décrite plus en détail au chapitre suivant.

Nous considérons maintenant les méthodes qui permettent d'obtenir des solutions approchées de l'hamiltonien [II.1] où le couplage spin-orbite est négligé.

II.2 METHODES A PRIORI.

Dans ce paragraphe nous décrivons les méthodes "a priori" utilisant soit le principe variationnel, soit la théorie des perturbations.

II.2.1 Modèle à particules indépendantes.

La plus connue des méthodes a priori est la méthode de HARTREE-FOCK [18]. Pour chaque niveau on applique le principe variationnel à une fonction d'onde du type [II.2]. Les fonctions d'onde radiales $R_{n\ell}(r)$ sont alors les solutions d'un système d'équations intégro-différentielles couplées qui est résolu numériquement [19] ou analytiquement [20] :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + J - \varepsilon_{n\ell} \right] R_{n\ell} = \sum_{n'\ell'} X_{n\ell,n'\ell'} R_{n'\ell'}$$

J représente le potentiel électrostatique de répulsion de N-1 électrons sur l'électron $n\ell$, $\varepsilon_{n\ell}$ est l'énergie monoélectronique de l'électron $n\ell$ et le second membre décrit les termes d'échange entre les électrons.

Le calcul de la force de raie d'une transition nécessite deux calculs indépendants pour chacun des deux niveaux intervenant dans la transition ; les orbitales obtenues dans ces deux calculs n'étant pas orthogonales il est nécessaire de calculer des intégrales de recouvrement en plus de l'intégrale radiale de transition monoélectronique [21].*

---

* Pour chaque méthode décrite nous ne citons que quelques auteurs ; pour une bilbiographie plus complète nous renvoyons aux références 4, 5, 10, 11, 12].

Certaines approximations permettent de simplifier la détermination des probabilités de transition. Dans la méthode de HARTREE-FOCK-SLATER [14] les termes d'échange ou potentiel non-local sont remplacés par un potentiel central représentant les effets de N-1 électrons sur un électron quelconque ; en négligeant la structure en multiplet d'une configuration, on détermine en général un seul jeu de fonctions radiales monoélectroniques par configuration [22].

L'approximation du "coeur gelé" [23] permet d'éviter le calcul des intégrales de recouvrement. Les fonctions radiales des orbitales actives dans la transition sont déterminées en utilisant un potentiel central représentant les effets moyens du coeur (noyau plus N-1 électrons) ; ce potentiel est obtenu en résolvant le système HARTREE-FOCK relatif aux N-1 électrons du coeur.

II.2.2 Modèle multiconfigurationnel.

Le modèle à particules indépendantes est mal adapté à l'étude des transitions correspondant au saut d'un électron, soit très pénétrant, soit appartenant à une couche d'électrons équivalents. Il est alors possible de tenir compte des corrélations en utilisant un modèle multiconfigurationnel : la fonction d'onde d'un niveau est une combinaison linéaire de fonctions d'onde monoconfigurationnelle Ψ_α .

$$\Psi = \sum_\alpha c_\alpha \Psi_\alpha$$

Dans la méthode de HARTREE-FOCK avec interaction de configuration [24] (CIHF) chaque configuration est traitée isolément par la méthode de HARTREE-FOCK ; les coefficients c_α sont ensuite déterminés en diagonalisant la matrice d'énergie totale.

Une méthode plus exacte, mais aussi plus complexe consiste à obtenir simultanément les coefficients c_α et les fonctions radiales monoélectroniques intervenant dans Ψ par un procédé de convergence itératif basé sur le principe variationnel. Dans cette méthode de HARTREE-FOCK multiconfigurationnelle [25, 26] souvent appelée "superposition de configurations"(SOC) les orbitales virtuelles obtenues correspondent au meilleur choix d'un point de vue variationnel.

Les valeurs des probabilités de transition calculées avec les méthodes "CIHF" ou "SOC" dépendent évidemment du choix des configurations introduites dans Ψ.

Deux méthodes permettant de traiter les corrélations de manière plus complète , ont été utilisées pour calculer des probabilités de transition.

SINANOGLU et ses collaborateurs [27] ont mis au point une méthode (non closed shell many electron theory) qui permet d'étudier les corrélations de manière systématique. Nous ne décrirons pas cette méthode très complexe qui utilise le principe variationnel pour déterminer une correction à la fonction d'onde de HARTREE-FOCK ; cette correction tient compte de toutes les corrélations dites "internes" qui agissent sur la détermination des probabilités de transition.

Il est aussi possible d'utiliser la théorie des perturbations à N corps de BRUECKNER et GOLDSTONE [28] pour calculer les corrections à la fonction d'onde de HARTREE-FOCK qui tiennent compte d'un nombre infini de configurations, continuum y compris ; dans cette méthode par perturbation le principe variationnel n'est employé que pour la

configuration fondamentale. En ce qui concerne le calcul des probabilités de transition cette méthode n'a été utilisée que dans le spectre de Be I par KELLY [29].

Ces méthodes multiconfigurationnelles permettent d'obtenir des résultats précis mais conduisent à des calculs excessivement lourds et complexes.

II.2.3 Remarques.

Divers auteurs [30, 31, 32] ont discuté du choix de l'expression de la force de raie la mieux adaptée aux méthodes variationnelles : l'expression S_Δ donne des résultats peu satisfaisants ; la validité des résultats obtenus soit avec S_r soit avec S_∇ dépend des approximations réalisées et il est souvent difficile de choisir entre ces deux expressions : la plupart des calculs variationnels ont été effectués avec les deux expressions S_r et S_∇ .

Résumons les principales caractéristiques des méthodes variationnelles que nous venons de décrire.

L'énergie de couplage spin-orbite n'étant pas prise en compte dans les calculs, il est nécessaire soit que le couplage LS puisse être considéré comme une bonne approximation, soit que les fonctions radiales obtenues varient peu pour les différents niveaux d'une même configuration. Excepté dans les méthodes approchées de HARTREE-FOCK-SLATER ou du "coeur gelé" les calculs sont effectués niveau par niveau ; des intégrales de recouvrement interviennent dans le calcul des forces de raies et rendent difficile les calculs en couplage intermédiaire. De plus des problèmes d'orthogonalité se posent lorsqu'on étudie des

niveaux qui ne sont pas les plus bas pour une symétrie donnée. Enfin les calculs sont longs et complexes, surtout ceux des méthodes multi-configurationnelles.

Ces méthodes sont peu adaptées à l'étude des spectres lourds et à celle des spectres où le couplage spin-orbite est important. Il est en outre difficile de les utiliser pour étudier un grand nombre de transitions dans un spectre.

II.3 DEVELOPPEMENT EN FONCTION DE 1/Z.

Cette méthode a priori aurait pu être décrite au paragraphe précédent ; cependant les points fondamentaux de cette méthode sont assez particuliers et nous avons préféré leur consacrer un paragraphe spécial.

L'idée de base de cette méthode, introduite par LAYZER [33] est d'écrire l'hamiltonien du système en fonction de $\rho = Zr$. L'hamiltonien [II.1] du système d'écrit alors :

$$H = Z^2\left[\sum_i \left\{ -\frac{\Delta_i}{2} - \frac{1}{\rho_i} \right\} + \frac{1}{Z} \sum_{i>j} \frac{1}{\rho_{ij}} \right]$$

En traitant l'interaction coulombienne comme une perturbation, la théorie de RAYLEIGH-SCHRÖDINGER donne :

$$\Psi = \Psi_0 + \frac{1}{Z}\Psi_1 + \ldots$$

et
$$E = Z^2\left(E_0 + \frac{E_1}{Z} + \frac{E_2}{Z^2} + \ldots\right) \quad \text{avec} \quad E_0 = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2n_i^2}$$

Pour obtenir correctement l'énergie E_1 il suffit de décrire, à l'ordre 0, un état atomique en tenant compte du mélange entre les configurations dégénérées à la limite hydrogénoïde ; l'ensemble de ces configurations forme un "complexe" caractérisé par les valeurs des nombres quantiques principaux des N électrons et par une parité donnée.

STEWART [34]) a montré que l'expression S_r de la force de raie est la mieux adaptée à cette méthode. L'élément de matrice de l'opérateur dipolaire D est alors calculé à partir des fonctions d'onde à l'ordre un :

$$\langle \Psi|D|\Psi' \rangle = \langle \Psi_0|D|\Psi'_0 \rangle + \frac{1}{Z}\left\{ \langle \Psi_0|D|\Psi'_1 \rangle + \langle \Psi_1|D|\Psi'_0 \rangle \right\} \quad [II.4]$$

L'utilisation du théorème d'échange de DALGARNO [35]) permet de calculer cet élément de matrice sans déterminer les fonctions Ψ_1 et Ψ'_1 ; on est ramené à résoudre deux équations différentielles monoélectroniques dépendant des orbitales hydrogénoïdes et de l'opérateur dipolaire.

L'intégrale radiale de transition a pour expression :

$$\langle n\ell|r|n'\ell' \rangle = \frac{I_0}{Z} + \frac{I_1}{Z^2} + \ldots$$

La force d'oscillateur s'écrit alors :

$f = f_0 + \frac{f_1}{Z} + \frac{f_2}{Z^2} + \ldots$ pour des transitions telles que $\Delta n \neq 0$

et

et $f = \frac{f_1}{Z} + \frac{f_2}{Z^2} + \ldots$ pour des transitions telles que $\Delta n = 0$.

Cette méthode a été utilisée par DALGARNO et ses collaborateurs [36]) pour étudier des transitions dans les séquences isoélectroniques

d'atomes neutres de $Z \leqslant 12$. Le développement exact en fonction de $1/Z$ a été rarement réalisé ; en effet un développement en fonction de $1/Z$ ou de $1/(Z-\sigma)$ (σ facteur d'écran) à l'intérieur du modèle HARTREE-FOCK permet de simplifier les calculs.

Les résultats obtenus sont satisfaisants pour les atomes moyennement ou fortement ionisés, mais il n'en est pas de même pour les atomes neutres ou faiblement ionisés. Les résultats les meilleurs sont obtenus pour les transitions telles que $\Delta n = 0$. Les calculs sont effectués transition par transition et négligent le couplage spin-orbite.

Cette méthode est donc peu adaptée à l'étude des spectres neutres et en tous cas à ceux pour lesquels le couplage spin-orbite est important ; il est difficile d'utiliser cette méthode pour calculer un grand nombre de transitions dans un spectre. Cependant cette méthode est bien adaptée pour étudier la variation de la force d'oscillateur d'une transition donnée le long d'une séquence isoélectronique.

II.4 METHODES SEMI-EMPIRIQUES

Diverses méthodes, basées sur un modèle à particules indépendantes permettent de calculer les valeurs de σ^2 en déterminant uniquement les fonctions radiales des orbitales actives dans la transition. Dans l'approximation du champ central [13, 14], les effets du coeur (noyau plus $N-1$ électrons) sur un électron sont représentés par un potentiel central $U(r)$; l'hamiltonien s'écrit alors :

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{\Delta_i}{r} - U(r_i) \right] \qquad [II.5]$$

Les fonctions propres de H_0 sont du type [II.2] ; la fonction

radiale $R_{n\ell}(r)$ est solution de l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - U(r) - \epsilon_{n\ell} \right] R_{n\ell} = 0 \qquad [II.6]$$

En prenant pour $\epsilon_{n\ell}$ la valeur expérimentale de l'énergie de liaison de l'électron $n\ell$, pour une expression de $U(r)$ donnée il est possible de trouver la solution de l'équation différentielle qui possède un bon comportement à l'origine et à l'infini.

Il existe plusieurs méthodes correspondant à divers types de potentiel central.

II.4.1 Approximation de COULOMB :

Dans l'étude des probabilités de transition, la partie des fonctions d'onde située loin du noyau est prépondérante ; BATES et DAMGAARD [37]) utilisent donc un potentiel coulombien correspondant au potentiel asymptotique créé par le coeur ;

$$U(r) = \frac{Z-N+1}{r} = \frac{C}{r}$$

$R_{n\ell}(r)$ s'exprime sous forme d'un développement en série de fonctions de WHITTAKER ; une coupure permet de limiter le développement et d'empêcher la divergence à l'origine.

BATES et DAMGAARD expriment alors σ comme le produit de deux fonctions qui dépendent des nombres quantiques orbitaux ℓ et ℓ' et de nombres quantiques effectifs n^*_ℓ et $n^*_{\ell'}$ reliés aux énergies expérimentales par :

$$\epsilon_{n\ell} = \frac{C^2}{2n^{*2}_\ell}$$

Les valeurs numériques des deux fonctions sont tabulées [37].

L'approximation de COULOMB est mal adaptée à l'étude des transitions correspondant au saut d'un électron soit très pénétrant, soit appartenant à une couche d'électrons équivalents. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les transitions entre des niveaux assez excités des spectres simples.

II.4.2 Autres méthodes semi-empiriques :

De nombreux auteurs ont tenté d'élargir le domaine de validité de l'approximation de COULOMB.

La méthode de défaut quantique de SEATON et BURGESS [38] mise au point pour étudier les phénomènes de photoionisation est parfois utilisée dans le spectre discret [39]. Cette méthode diffère de l'approximation de COULOMB principalement par le facteur de normalisation dont dépend la fonction d'onde ; ce facteur est relié, dans la méthode de défaut quantique au spectre d'énergie des termes d'une même série.

Divers auteurs utilisent un potentiel central dérivé du modèle statistique de l'ion THOMAS-FERMI. Le potentiel de THOMAS-FERMI employé par STEWART et ROTENBERG [40] dépend d'un facteur d'échelle qui permet d'ajuster $\varepsilon_{n\ell}$ à l'énergie expérimentale de liaison de l'électron $n\ell$. WARNER [41] et LAWRENCE [42] utilisent un potentiel de THOMAS-FERMI-DIRAC qui tient compte de certains effets d'échange.

Enfin ANDERSON et ZILITIS [43] utilisent dans la zone proche du noyau le potentiel créé par une distribution de charge HARTREE-FOCK.

Dans le domaine de validité de l'approximation de COULOMB les diverses méthodes semi-empiriques donnent des résultats assez voisins. Les valeurs des probabilités de transition sont très sensibles à de faibles variations de la valeur de $\varepsilon_{n\ell}$ et en dehors du domaine de validité de la méthode de BATES et DAMGAARD il est parfois assez difficile de déterminer $\varepsilon_{n\ell}$. En effet l'énergie de liaison des électrons très pénétrants n'est pas égale à l'énergie expérimentale d'un terme rapportée au potentiel d'ionisation ; de plus, pour des configurations du type $(n\ell)^q$ il existe en général plusieurs potentiels d'ionisation correspondant aux divers termes parents ; en outre, les énergies des termes sont fréquemment perturbées par l'interaction de configurations.

II.4.3 Remarques.

Les fonctions d'onde déterminées par les méthodes semi-empiriques ont un bon comportement asymptotique ; en conséquence, les calculs ont uniquement été réalisés dans le formalisme dépendant de la longueur du dipole qui donne un plus grand poids à la partie externe des fonctions d'onde.

Les méthodes semi-empiriques, en particulier l'approximation de COULOMB permettent d'obtenir simplement des résultats satisfaisants pour de nombreuses transitions ; bien que dans certains spectres le calcul en couplage LS [4, 5]) soit suffisant, l'introduction du couplage intermédiaire, grâce à la méthode empirique [6, 17]) améliore en général la détermination des probabilités de transition.

Cependant l'interaction de configurations constitue la principale limite aux méthodes semi-empiriques.

II.5 METHODES DU CHAMP CENTRAL

Les méthodes multiconfigurationnelles décrites dans le paragraphe II.2.2 permettent de tenir compte du mélange entre configurations. Lorsque l'interaction spin-orbite est négligeable, il est alors possible de calculer des probabilités de transition avec une grande précision. Cependant, ces calculs a priori sont très lourds et par suite peu adaptés aux spectres complexes.

La simplicité des méthodes semi-empiriques tient au fait qu'elles utilisent un potentiel central mais ces méthodes ne permettent pas d'introduire le mélange de configurations.

En conservant l'hypothèse du champ central, la théorie des perturbations de RAYLEIGH-SCHRÖDINGER permet de tenir compte des interactions entre les particules de l'atome qui ne sont pas représentées par le potentiel central $U(r)$. L'hamiltonien du système s'écrit :

$$\left.\begin{aligned} & H = H_0 + H_1 \\ \text{avec } & H_0 = \sum_i \left[-\frac{\Delta i}{2} - U(r_i) \right] \\ \text{et } & H_1 = \sum_i \left[-\frac{Z}{r_i} + U(r_i) \right] + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \zeta(r_i)\ \vec{s}_i \cdot \vec{\ell}_i \end{aligned}\right\} \quad [II.7]$$

où le dernier terme représente le couplage spin-orbite.

Pour un potentiel $U(r)$ donné, la résolution de N équations aux valeurs propres du type [II.6] fournit un ensemble orthonormé de fonctions radiales monoélectroniques. Ces fonctions radiales permettent non seulement de calculer des intégrales radiales de transition, mais aussi de construire la matrice de l'hamiltonien $H_0 + H_1$ sur une base de niveaux purs, éventuellement étendue à plusieurs configurations

quasi-dégénérées. Les vecteurs propres de la matrice d'énergie fournissent la partie angulaire des fonctions d'onde nécessaire au calcul des probabilités de transition et permettent d'étudier le rôle du mélange des configurations dans le spectre considéré.

Les principes précédents sont utilisés dans la méthode mise au point en 1969 par EISSNER et NUSSBAUMER [44]) et améliorée en 1970 par JONES [45]) qui introduit certaines corrections relativistes, en particulier le couplage spin-orbite. Les fonctions radiales monoélectroniques correspondant à une valeur de ℓ donnée sont calculées dans un potentiel de THOMAS-FERMI-DIRAC dépendant d'un facteur d'échelle λ_ℓ. Les facteurs d'échelle sont déterminés soit en minimisant l'énergie totale moyenne de quelques niveaux, soit en comparant les énergies théoriques et expérimentales de certains niveaux. Les énergies sont calculées au premier ordre de la théorie des perturbations en tenant compte du mélange des configurations à l'intérieur des complexes de LAYZER. Cette méthode a été utilisée pour calculer des probabilités de transition présentant un intérêt en astrophysique ; ces probabilités correspondent parfois à des transitions dipolaires électriques, mais le plus souvent à des transitions dipolaires magnétiques ou quadrupolaires électriques [46]).

La méthode que nous avons utilisée et qui est décrite plus en détail au chapitre suivant utilise pour potentiel central le potentiel paramétrique introduit par M. KLAPISCH [47]) ; de même que dans la méthode de EISSNER et NUSSBAUMER, les paramètres dont dépend le potentiel sont déterminés, soit en utilisant le principe variationnel, soit de

manière semi-empirique. Mais en général le potentiel central sert uniquement à calculer les intégrales radiales de transition et à étudier le rôle de l'intéraction de configurations dans le spectre considéré ; la partie angulaire des fonctions d'onde est fournie par la méthode empirique [6, 17]).

CHAPITRE III

DESCRIPTION DE LA METHODE UTILISEE.
SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS.

III.1 INTRODUCTION.

Les méthodes variationnelles, même les plus élaborées sont peu adaptées à l'étude des gaz rares où le rôle du couplage spin-orbite est essentiel. La plupart des études théoriques réalisées dans ces spectres utilisent les valeurs de σ^2 calculées dans l'approximation de COULOMB [37] ; les calculs ont bien été menés en couplage intermédiaire mais les effets dûs au mélange des configurations sont négligés. Or, la théorie du champ central est bien adaptée à ces spectres simples. Une étude préliminaire, réalisée par E. KOENIG [48, 49, 50] a fourni de bons résultats pour les transitions $2p^5np \rightarrow 2p^5ns$ (n=3 et 4) de Ne I. Nous avons adapté la méthode utilisée dans ce travail, au calcul de beaucoup de probabilités de transition dans les spectres de gaz rares neutres, Ne I à Xe I et dans les spectres de K II et Ca III appartenant à la séquence isoélectronique de Ar I.

La détermination des probabilités de transition dans les spectres de métalloïdes présente un intérêt en astrophysique. Pour les métalloïdes de la seconde ligne du tableau périodique, diverses études [4]

en général basées sur le principe variationnel, ont montré l'influence de l'interaction de configuration. Peu d'études analogues ont été effectuées dans les spectres de métalloïdes plus lourds car les calculs variationnels deviennent alors très complexes. Les calculs réalisés dans les métalloïdes de la troisième ligne utilisent les valeurs de σ^2 obtenues par des méthodes semi-empiriques [37, 41, 42] ; le rôle du mélange des configurations et même celui du couplage intermédiaire n'ont été étudiés qu'assez rarement. La théorie du champ central est là encore assez bien adaptée à l'étude de ces spectres ; nous avons calculé un grand nombre de probabilités de transition dans quelques spectres des séquences isoélectroniques de P I et S I et dans le spectre de Se I en tenant compte autant que possible du couplage intermédiaire et du mélange des configurations.

La méthode utilisée et les résultats obtenus sont décrits dans les articles placés en annexe. Les ANNEXES I à IV sont consacrées à l'étude des gaz rares et les ANNEXES V et VI à l'étude des métalloïdes. Cependant, dans ce chapitre nous rappelons les points fondamentaux de la méthode utilisée, nous commentons les résultats obtenus et nous discutons la validité de la méthode.

III.2 METHODE.

Nous décrivons la méthode du potentiel paramétrique [47] qui fournit la partie radiale des fonctions d'onde, puis la méthode empirique [6, 17] utilisée pour traiter la partie angulaire des fonctions d'onde. Puis nous rappelons les divers traitements utilisés pour calculer les forces de raie.

III.2.1 Méthode du potentiel paramétrique :

Le principe de cette méthode est décrit dans la thèse de M.KLAPISCH [47]) ainsi que dans l'ANNEXE I. Nous faisons quelques rappels nécessaires à une meilleure compréhension de cet exposé.

La formule analytique du potentiel central est choisie de manière à décrire le potentiel électrostatique d'une distribution de charges représentant la structure en couche d'un coeur comprenant N-1 électrons :

$$U(\underset{\sim}{\alpha}, \underset{\sim}{q}, r) = \frac{1}{r}\left[\sum_j q_j\, g(\alpha_j, L_j, r) + \sum_k q_k\, f(\alpha_k, \ell_k, r) + I \right] \quad [III.1]$$

La première somme porte sur les ensembles de sous-couches complètes appartenant à une même couche j ; L_j est le nombre quantique orbital maximum qui apparaît dans la couche j ; L_j est parfois inférieur à n_j-1. La seconde somme porte sur les sous-couches ouvertes n^{ℓ}_k. Les expressions analytiques des fonctions g et f, dépendant des paramètres $\underset{\sim}{\alpha}$, sont précisées dans l'ANNEXE I. Les paramètres q_j et q_k, représentant les nombres effectifs d'électrons de chaque couche ou sous-couche sont reliés par l'équation :

$$\sum_j q_j + \sum_k q_k + I = Z$$

avec I = degré d'ionisation + 1.

Ce potentiel dépend des paramètres $\underset{\sim}{\alpha}$ et $\underset{\sim}{q}$; mais il est possible de fixer les paramètres $\underset{\sim}{q}$ aux valeurs de charges réelles des couches et sous-couches.

Les paramètres du potentiel sont déterminés par minimisation soit de l'énergie totale moyenne de quelques niveaux (critère HFGS) soit de l'écart quadratique moyen entre les énergies théoriques et expéri-

mentales de certains niveaux (critère spectroscopique). Les énergies sont calculées au premier ordre de la théorie des perturbations en tenant compte du couplage spin-orbite et de certaines corrections à l'énergie cinétique précisées dans l'ANNEXE I.

Pour un spectre et un critère donnés, on peut utiliser deux types de potentiels optimaux correspondant à des classes de niveaux différentes. Les énergies des niveaux sont les valeurs propres de la matrice hamiltonienne construite sur une base d'états purs appartenant soit à une configuration isolée (potentiel à l'ordre 1) soit à plusieurs configurations quasi-dégénérées (potentiel à l'ordre 1 généralisé). Dans les spectres des gaz rares nous utilisons parfois une classe d'épreuve constituée de niveaux "purs", c'est-à-dire de niveaux correspondant à une valeur de J n'apparaissant qu'une fois dans une configuration ; l'énergie de ces niveaux est obtenue sans diagonalisation de matrice.

III.2.2 Méthode empirique.

Dans cette méthode [6, 17] les intégrales radiales intervenant dans la matrice d'énergie sont considérées comme des paramètres qui permettent d'ajuster les énergies théoriques aux énergies expérimentales par un procédé itératif de moindres carrés. Il est possible d'interpréter les énergies des configurations soit isolées (ordre 1) soit quasi-dégénérées (traitement explicite du mélange des configurations). La qualité du traitement réalisé est appréciée par la valeur de l'écart quadratique moyen, au sens de RACAH [17], défini par :

$$\overline{\Delta E} = \sqrt{\frac{\sum_i (E_i \text{ exp.} - E_i \text{ th.})^2}{n - m}} \qquad [III.2]$$

où n est le nombre de niveaux et m le nombre de paramètres.

Cette méthode n'est évidemment pas applicable si le nombre de paramètres est supérieur au nombre de niveaux.

Il a été montré ([48]) et ANNEXES I, II) que les paramètres associés aux intégrales G^k d'échange comprennent une partie effective tenant partiellement compte des effets des configurations lointaines ; en outre, nous introduisons la correction effective $\alpha\, L\,(L+1)$ [51]) dans l'étude empirique des configurations des gaz rares (L est le moment orbital total) et la correction $\alpha\, L_1\,(L_1+1)$ dans l'étude des configurations $p^n\ell$ des métalloïdes (L_1 est le moment orbital du terme parent p^n). Il est possible d'introduire d'autres corrections effectives [52]) tenant compte d'effets du second ordre, mais celles-ci ne sont pas apparues significatives dans les études que nous avons réalisées. La méthode empirique, tenant compte de ces corrections effectives conduit à une meilleure interprétation du spectre d'énergie que celle obtenue par la méthode du potentiel paramétrique. De plus dans l'étude préliminaire réalisée par E. KOENIG [48, 49]) il est apparu que l'introduction du paramètre α améliorait la détermination des forces de raie par rapport à un traitement au premier ordre strict. Par suite, nous avons utilisé, aussi souvent que possible, la méthode empirique pour déterminer la partie angulaire des fonctions d'onde nécessaires au calcul des probabilités de transition.

III.2.3.Calcul des forces de raie :

L'expression S_Δ de la force de raie dépendant de l'opérateur accélération du dipole n'est pas utilisable lorsque le couplage spin-orbite est introduit dans l'hamiltonien du système (voir § I-2.1).

Nous avons utilisé les deux autres expressions S_r et S_∇ dépendant respectivement des opérateurs longueur et vitesse du dipole (voir [I.10]).

Nous donnons quelques commentaires sur les divers traitements, décrits dans les ANNEXES II et III, que nous avons utilisés pour calculer les forces de raie des transitions.

Dans l'approximation du premier ordre de la théorie des perturbations les interactions de configurations sont négligées. L'utilisation de la relation [I.7] permet, dans le cadre de la théorie du champ central, d'exprimer S_∇ en fonction de S_r [II.3]. En effet, la force de raie $S_\nabla(\Psi, \Psi')$ d'une transition entre deux configurations bien définies $\Phi n\ell$ et $\Phi n'\ell'$ s'écrit alors :

$$\left.\begin{aligned} S_\nabla(\Psi, \Psi') &= \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^2 |\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|^2 |\langle \Psi||C^1||\Psi'\rangle|^2 \\ \text{avec } \nu_0 &= \frac{\epsilon_{n\ell} - \epsilon_{n'\ell'}}{2\pi} \end{aligned}\right\} [III.3]$$

On a donc : $$S_\nabla = \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^2 S_r \qquad [III.4]$$

Deux types de traitement permettent de tenir compte de l'interaction de configurations, ou mélange entre configurations, dans la détermination des forces de raies.

Les interactions fortes sont souvent nommées "interactions de configurations proches" mais nous préferons utiliser le terme "mélange entre configurations quasi-dégénérées". Ce mélange est, aussi souvent que possible, traité explicitement par la méthode empirique en étendant la base de développement des fonctions d'onde à plusieurs confi-

gurations quasi-dégénérées ; lorsque la méthode empirique n'est pas applicable, ce mélange de configurations est introduit dans les forces de raie en utilisant les fonctions d'onde totales déterminées à partir d'un potentiel paramétrique à "l'ordre 1 généralisé" (ANNEXE V).

Les interactions faibles, ou "mélange avec des configurations lointaines" sont étudiées dans l'approximation du second ordre de la théorie des perturbations. Nous avons réalisé un traitement au second ordre partiel, de qualques transitions $np^5n'p \rightarrow np^5n"s$ et $np^5(n+1)s \rightarrow np^6$ des gaz rares neutres (ANNEXES II et III) en considérant uniquement les transitions entre configurations bien isolées. Les corrections du second ordre ne sont qu'approchées car nous ne considérons que les configurations perturbatrices du spectre discret ; en particulier nous n'avons pas été en mesure de tenir compte des effets du continuum.

Les corrections du second ordre sont évaluées en utilisant le formalisme des opérateurs effectifs ; nous ne faisons que quelques brefs rappels sur ce traitement décrit en détail par E. KOENIG [48]. Pour une transition $p^5n\ell \rightarrow p^5n'\ell'$ s'effectuant entre deux niveaux caractérisés à l'ordre zéro par les fonctions d'onde Ψ_0 et Ψ'_0 et les énergies E_0 et E'_0, la force de raie s'écrit au second ordre, en utilisant l'expression [II.4] :

$$S_r^{(2)} = \langle p^5 n\ell\ \Psi_0 \| r\ C^1 \|\ p^5 n'\ell'\ \Psi'_0 \rangle + \Delta S_r^{(2)}$$

avec $$\Delta S_r^{(2)} = \sum_{Y_0} \frac{\langle p^5 n\ell\ \Psi_0 | H_1 | Y_0 \rangle}{E_0 - E_Y} \langle Y_0 \| r\ C^1 \| p^5 n'\ell'\ \Psi'_0 \rangle$$

$$+ \sum_{Y'_0} \langle p^5 n\ell\ \Psi_0 \| r\ C^1 \| Y'_0 \rangle \frac{\langle Y'_0 | H_1 | p^5 n'\ell'\ \Psi'_0 \rangle}{E'_0 - E'_Y}$$

Y_0 et Y'_0 représentent les fonctions d'onde (ordre 0) des niveaux excités appartenant à des configurations d'énergie E_Y et E'_Y. Les sommes portent sur les états discrets et continus de l'atome. H_1 est l'hamiltonien perturbateur de la théorie du champ central [II.7] dans lequel cependant le couplage spin-orbite n'est pas introduit.

L'utilisation de la seconde quantification [53]) permet d'exprimer la correction du second ordre $\Delta S_r^{(2)}$ en fonction d'un opérateur effectif Ω^1 :

$$\Delta S_r^{(2)} = < p^5 \; n\ell \; \Psi_0 \; ||\Omega^1|| \; p^5 \; n'\ell' \; \Psi'_0 >$$

L'opérateur Ω^1 s'exprime alors [48, 49]) :

$$\Omega^1 = \Delta r \; C^1_{\ell\ell'} + \sum_K P^k \; u^1_k$$

Δr est une grandeur purement radiale et la somme comprend des produits de grandeurs radiales P^k par des opérateurs biélectroniques u^1_k de rang total 1.

Nous précisons sur un exemple la technique utilisée pour calculer les grandeurs radiales Δr et P^k; La contribution des configurations $3p^5np$ à la force de raie de la transition $3p^54p \rightarrow 3p^54s$ de Ar I fait intervenir dans Δr et dans les divers P^k des combinaisons linéaires de grandeurs radiales du type :

$$R_p = \sum_{n>4}^{\infty} R_p(n) \quad \text{avec} \quad R_p(n) = \frac{< np|r|4s >}{\epsilon_{np} - \epsilon_{4p}} \; R^k \; (3p,4p,3p,np)$$

Des phénomènes d'annulation parfois importants se produisent dans les expressions de Δr et de P^k. Nous avons mis au point un programme permettant de calculer exactement les contributions correspondant à $n \leq N$ $(N \sim 20)$ et d'évaluer les corrections pour $n > N$;

ces corrections sont déterminées en tenant compte du fait que pour n grand, $R_p(n)$ décroît suivant une loi en $1/n^c$ avec c de l'ordre de 3 à 4. Les intégrales radiales et les énergies monoélectronique $\epsilon_{n\ell}$ qui apparaissent dans la correction du second ordre sont calculées à partir d'un potentiel paramétrique optimal.

Les calculs au second ordre ont été aussi effectués en utilisant l'expression S_∇ de la force de raie.

III.2.4 Conclusion.

L'utilisation conjointe de la méthode empirique et de la méthode du potentiel paramétrique permet donc de déterminer assez simplement beaucoup de probabilités dans un spectre. Nous avons aussi calculé les durées de vie d'un grand nombre de niveaux, soit à partir des probabilités de transition, soit en utilisant une méthode approchée décrite dans l'ANNEXE II § 4. Les résultats obtenus seront décrits et discutés dans les paragraphes III 4, 5, 6.

Les méthodes utilisées pour calculer les fonctions d'onde permettent également d'interpréter les spectres d'énergie. Nous présentons dans le paragraphe suivant les résultats concernant cette étude des spectres d'énergie.

Les résultats fournis par la méthode empirique ou celle du potentiel central permettent aussi d'atteindre d'autres grandeurs spectroscopiques : nous avons en particulier calculé un certain nombre de facteurs de LANDE en couplage intermédiaire (ANNEXE IV). Par ailleurs, les fonctions d'onde que nous avons obtenues pour certains niveaux des spectres des gaz rares neutres ont été utilisées par d'autres auteurs

[54, 55, 73] pour calculer des sections efficaces de choc.

Signalons enfin que tous les calculs ont été effectués sur l'UNIVAC 1108 de la Faculté des Sciences d'Orsay. Nous utilisons le programme "MAPPAC", écrit par M. KLAPISCH [56], qui correspond à la méthode du potentiel paramétrique. Pour traiter la partie angulaire des fonctions d'onde, selon les techniques de RACAH [15, 16], nous nous servons des divers programmes réalisés au Laboratoire Aimé Cotton par Y. BORDARIER, A. CARLIER et P. DAGOURY [57].

III.3 ETUDE DES SPECTRES D'ENERGIE

III.3.1 Potentiel central paramétrique.

La théorie du champ central est très bien adaptée à l'étude des spectres de gaz rares ; en effet ces spectres peuvent être décrits par des excitations monoélectroniques à partir de la configuration fondamentale (coeur)np^6. Les configurations excitées sont donc du type (coeur)$np^5 n'\ell'$; ces configurations sont parfois notées $n'\ell'$. Le potentiel central représente les effets du noyau et des N-1 orbitales qui sont identiques pour toutes les configurations.

Nous avons réalisé l'interprétation des spectres de gaz rares neutres, de Ne I à Rn I en utilisant divers types de potentiel paramétrique. Cette étude est présentée dans l'ANNEXE I. Les résultats obtenus dépendent du critère d'optimisation et des niveaux introduits dans la classe d'épreuve ; l'introduction de corrections relativistes ou celle du mélange des configurations améliore l'interprétation des spectres d'énergie. Les niveaux de $J = 0$ des configurations p^5p' et

les niveaux de J=1 des configurations p^5d sont perturbés par l'interaction de configurations lointaines et nous avons en général écarté ces niveaux de la classe d'épreuve utilisée pour optimiser le potentiel.

Nous avons aussi réalisé l'interprétation des spectres de K II et Ca III (ANNEXE IV). Dans le TABLEAU I nous regroupons les résultats concernant ces spectres et ceux des gaz rares neutres et correspondant au même type de potentiel central : potentiel à "l'ordre 1 généralisé", critère spectroscopique. La matrice d'énergie est construite sur les états de base, en couplage $J\ell$, de la configuration fondamentale de cinq configurations $np^5n'p$, de trois configurations $np^5n'f$, de six configurations $np^5n's$ et de cinq configurations $np^5n'd$.

	Ne I	Ar I	Kr I	Xe I	Rn I	K II	Ca III
Classe d'épreuve : nombre de configurations	20	20	20	20	20	6	13
nombre de niveaux	159	146	119	103	83	29	95
$\overline{\Delta E}$ (cm^{-1})	60	220	340	370	670	690	850
$\overline{\Delta E}/\Delta\sigma$ %	0,03	0,17	0,29	0,34	0,79	0,32	0,22

Interprétation des spectres de gaz rares neutres, de K II et Ca III par la méthode du potentiel paramétrique.

TABLEAU I

Tous les spectres sont bien interprétés, puisque le rapport de l'écart quadratique moyen $\overline{\Delta E}$ à l'étendue du spectre interprété $\Delta\sigma$ est faible, inférieure à 0,4% pour tous les spectres excepté celui du Radon. Les niveaux les plus excités sont mieux interprétés que ceux des configurations les plus profondes ; la valeur de $\overline{\Delta E}$ dépend donc beaucoup du nombre de niveaux introduits dans la classe d'épreuve. Il est par suite difficile de comparer les résultats obtenus dans K II et Ca III à ceux obtenus dans Ar I , car les analyses des spectres d'énergie de Ca III et surtout de K II sont moins complètes que celle du spectre de Ar I .

Nous avons étudié par la méthode du potentiel paramétrique les spectres des métalloïdes (ou spectres d'ions analogues) suivants :

- séquence isoélectronique de P I : P I , S II , Cl III , Ar IV et K V .
- séquence isoélectronique de S I : S I , Cl II, Ar III , K IV et Ca V .
- Se I métalloïde appartenant à la colonne de S I .

L'étude concernant les spectres des séquences de P I et S I est présentée dans l'ANNEXE V ; quelques remarques s'imposent ici concernant les difficultés liées à l'utilisation d'un potentiel à "l'ordre 1 généralisé" optimisé suivant le critère spectroscopique.

Les spectres étudiés comprennent la configuration fondamentale $KL3s^2 3p^m$ (m=3 ou 4) notée $3s^2 3p^m$ ou $3p^m$, des configurations excitées $KL3s^2 3p^{m-1} n\ell$ notées $3s^2 3p^{m-1} n\ell$ ou $3p^{m-1} n\ell$ et la configuration

$KL3s3p^{m+1}$ notée $3s3p^{m+1}$. Le choix de la formule analytique du potentiel adaptée à l'étude de ces configurations est plus délicat que dans le cas des gaz rares. Soit un potentiel paramétrique $U(q_{3s}\ ,\ q_{3p}\ ,\ \underset{\sim}{\alpha}\ ,\ r)$ d'expression analytique (voir [III-1]) :

$$U = \frac{1}{r}\left[\sum_{i=K,L} q_i\ g(\alpha_i\ ,\ L_i\ ,\ r) + q_{3s}\ f\ (\alpha_{3s},0,r) + q_{3p}\ f\ (\alpha_{3p},1,r) + I\right]$$

avec $q_{3s} + q_{3p} = m+1$.

Le potentiel central le mieux adapté aux configurations comprenant une sous-couche $3s$ fermée correspond à $q_{3s}=2$ et celui qui convient le mieux à l'étude de la configuration $3s3p^{m+1}$ correspond à $q_{3s}=1$. Nous avons réalisé divers essais soit en fixant q_{3s} aux valeurs un ou deux, soit en laissant varier q_{3s} ; il est apparu que le potentiel correspondant à $q_{3s}=2$ est le mieux adapté pour l'étude du spectre complet et nous utilisons donc des potentiels de ce type dans les ANNEXES V et VI.

Pour un spectre donné et un critère d'optimisation choisi, le potentiel optimal dépend évidemment de la classe de niveaux servant à l'optimisation ; pour les spectres des métalloïdes, le potentiel optimal dépend aussi parfois des valeurs initiales des paramètres. Pour une même classe d'épreuve on obtient parfois plusieurs potentiels qui possèdent des expressions analytiques très différentes et correspondent néanmoins à des valeurs de $\overline{\Delta E}$ très voisines. Les valeurs point par point des potentiels sont peu différentes, mais cependant les valeurs de certaines intégrales radiales varient d'un potentiel à un autre. Nous comparons dans le TABLEAU II deux potentiels optimaux obtenus pour

le spectre de S I .

	potentiel 1	potentiel 2
α_K	33,77	19,94
α_L	3,29	2,63
α_{3s}	3,39	10,96
α_{3p}	2,25	2,43
$\overline{\Delta E}$ (cm^{-1})	1130	1090
$\langle 3p\|r\|4s\rangle$	1,25	1,34
$\langle 3p\|r\|3d\rangle$ (u.a.)	1,02	1,05
$\langle 4p\|r\|4s\rangle$	6,64	6,60

TABLEAU II

L'obtention de plusieurs potentiels optimaux permet d'estimer l'incertitude théorique liée aux valeurs des grandeurs radiales dipolaires (voir § III.6.1).

Il apparaît une autre difficulté liée à la complexité des spectres. Nous montrons plus loin (§ III.3.2) que le mélange de configurations est beaucoup plus important dans les spectres de métalloïdes que dans les spectres de gaz rares et que, à l'intérieur d'une configuration, certains états de base $3p^{m-1}(S_1L_1)n\ell$ SLJ sont fortement mélangés ; de plus l'identification des niveaux même peu excités est incomplète et parfois incorrecte ; il est par suite souvent difficile d'affecter certaines valeurs propres de la matrice d'énergie aux énergies expéri-

mentales et ceci essentiellement lorsque le poids de la plus grande composante d'un vecteur propre ne dépasse pas 50%. Nous écartons de la classe d'épreuve les niveaux qu'il n'est pas possible d'affecter sans ambiguité et ceux dont l'énergie semble perturbée par la restriction de la base. Ce problème d'affectation n'apparaît pas dans les gaz rares, sauf pour certains niveaux dont l'énergie dépend des intégrales d'échange $G^0(p,p')$ ou $G^1(p,d)$. Dans les configurations $p^n\ell$ (n=3,4) les énergies de tous les niveaux dépendent des intégrales d'échange ; les configurations $3s3p^{m+1}$ et $3s^2 3p^{m-1} 3d$ qui font intervenir des intégrales d'échange de valeurs très élevées sont moins bien interprétées que les autres configurations.

III.3.2 Couplage intermédiaire - Mélange des configurations.

Dans les spectres de gaz rares neutres et dans les spectres de K II et Ca III la méthode du potentiel paramétrique fournit le développement des fonctions d'onde sur une base étendue à plusieurs configurations quasi-dégénérées. La méthode empirique permet de déterminer avec plus de précision le couplage intermédiaire soit d'une configuration isolée, soit de deux configurations quasi-dégénérées. Dans le TABLEAU III nous regroupons les valeurs des écarts quadratiques moyens $\overline{\Delta E}$ obtenues pour les divers spectres de gaz rares.

configurations		$\overline{\Delta E}$ (cm^{-1})	$\overline{\Delta g}$	configurations		$\overline{\Delta E}$ (cm^{-1})	$\overline{\Delta g}$	configurations		$\overline{\Delta E}$ (cm^{-1})
Ne I	3s*	0,4	0,003							
	4s*	0,6								
	3p*	1,6	0,008							
	4p*	4,5	0,008							
Ar I	4s	2,0	0,008	K II	4s, 3d	55		Ca III	4s	9,8
	5s, 3d	9,2			5s	1,3			3d	98
	4p	9,0	0,016		4p	39	0,05		5s, 4d	25
	5p	8,6	0,030						4p	78
Kr I	5s	3,4	0,003							
	5p	20,0	0,008							
Xe I	$6s^+$, $5d^+$	73								
	7s	81								
	6d	98								
	$6p^+$, $7p^+$	23	0,013							

{ configurations quasi-dégénérées

* voir références [48,49]

\+ voir référence [58] .

Etude empirique des configurations des spectres des gaz rares neutres, de K II et Ca III.

TABLEAU III

L'étude du couplage intermédiaire des configurations des spectres de Ar I , K II et Ca III est présentée dans l'ANNEXE IV ; l'étude du couplage des configurations des spectres des gaz rares neutres a été réalisée par divers auteurs [6, 48, 58]. Pour la plupart des configurations, le couplage est voisin du couplage $J\ell$; néanmoins, pour les configurations peu excitées de Ne I , Ar I , K II et Ca III , le couplage est intermédiaire entre LS et $J\ell$.

L'importance du mélange entre les configurations quasi-dégénérées est étudiée pour les spectres de gaz rares neutres dans l'ANNEXE III et pour les spectres de K II et Ca III dans l'ANNEXE IV. Le mélange de configurations est particulièrement important entre les configurations p^5ns et $p^5n'd$ d'énergies voisines : $3p^5(5s+3d)$ de Ar I , $3p^5(4s+3d)$ de K II , $3p^5(5s+4d)$ de Ca III et $5p^5(6s+5d)$ de Xe I. Dans le spectre de Xe I , l'écart d'énergie entre les niveaux $[5p^5(^2P_{1/2})n\ell]$ KJ et les niveaux $[5p^5(^2P_{3/2})n\ell]K'J'$ appartenant à une même configuration est du même ordre de grandeur que l'écart entre les énergies moyennes des configurations $5p^5n\ell$ et $5p^5(n+1)\ell$; par suite aucune configuration de Xe I n'est bien isolée.

Nous avons calculé les facteurs de LANDE des niveaux des configurations interprétées par la méthode empirique. Lorsque la comparaison avec des valeurs expérimentales [59, 60] est possible, l'accord théorie-expérience est satisfaisant : dans le tableau III nous regroupons les valeurs des $\overline{\Delta g}$ (définition analogue à celle de $\overline{\Delta E}$, [III.2]) obtenues pour les configurations où tous les facteurs de LANDE ont été mesurés. Dans l'ANNEXE IV nous donnons les valeurs théoriques des fac-

teurs de LANDE de certains niveaux des spectres de Ar I , K II et Ca III .

L'étude du couplage intermédiaire et du mélange entre configurations quasi-dégénérées dans les spectres neutres ou ionisés des séquences isoélectroniques de P I et S I est présentée dans les ANNEXES V et VI. Le mélange des niveaux est essentiellement dû à l'interaction coulombienne, car le couplage spin-orbite est très faible. Le mélange entre configurations quasi-dégénérées est beaucoup plus important dans ces spectres que dans les spectres de gaz rares neutres (Xe I , Rn I exceptés). En effet les niveaux d'énergie d'une configuration $3p^{m-1}n\ell$ se séparent en groupes correspondant à un terme parent $3p^{m-1}(S_1L_1)$ donné et les écarts d'énergie entre les divers groupes sont en général supérieurs à la différence des énergies moyennes de deux configurations voisines. Les configurations $3s^2 3p^{m-1}nd$ sont particulièrement mélangées entre elles ; en outre la configuration $3s^2 3p^{m-1}3d$ interagit fortement avec la configuration $3s3p^{m+1}$ (ANNEXE V).

Dans l'ANNEXE V nous montrons que pour les spectres de S I et S II le domaine d'utilisation de la méthode empirique est très limité ; il en est de même dans les autres spectres de métalloïdes que nous avons étudiés. Cette méthode nous a cependant permis d'interpréter quelques configurations de S I et S II (voir ANNEXE VI), les configurations $3p^3$, $3p^2 4s$ et $3p^2 4p$ de P I et les configurations $4p^4$, $4p^3 5s$ et $4p^3 5p$ de Se I .

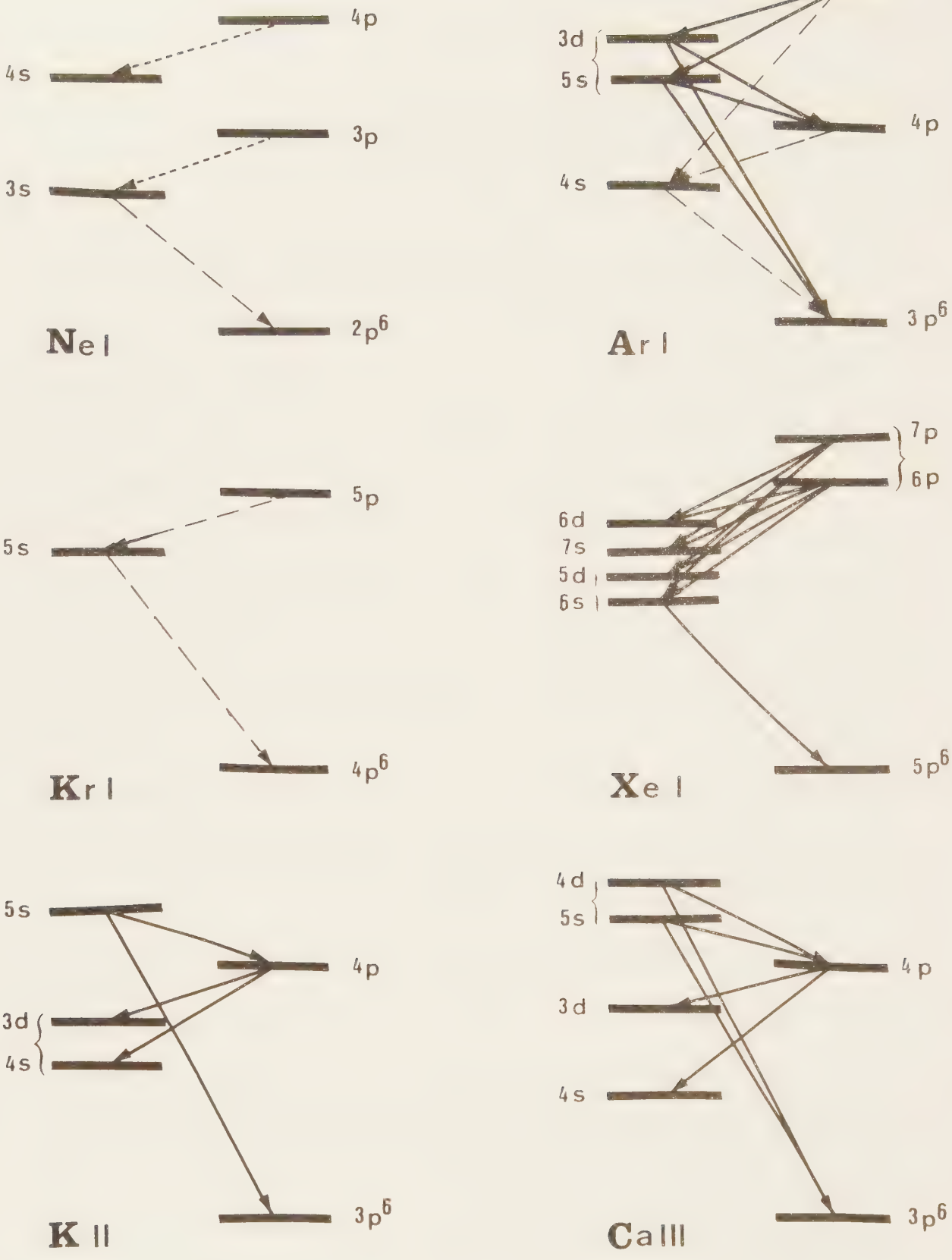
III.4 PROBABILITES DE TRANSITION - DUREES DE VIE

III.4.1 Introduction

La FIGURE I représente toutes les transitions étudiées dans les gaz rares neutres ou spectres analogues ; la FIGURE II celles étudiées dans S I , S II , P I et Se I : les configurations quasi-dégénérées interprétées par la méthode empirique sont reliées par une accolade ; les configurations uniquement interprétées par la méthode du potentiel paramétrique sont indiquées par des traits discontinus ; les transitions pour lesquelles nous avons réalisé un traitement au second ordre sont représentées par des traits discontinus. Les transitions de Ne I étudiées par E. KOENIG [48, 49, 50] ont été rappelées par des traits en pointillé.

Dans les spectres des séquences de P I et S I non représentés sur la FIGURE II nous avons uniquement calculé des probabilités de transition $3s3p^{m+1} \rightarrow 3s^2 3p^m$ (ANNEXE V).

Les valeurs des probabilités de transition ou des durées de vie sont données soit dans les ANNEXES II à VI, soit dans les APPENDICES. Nous faisons ici quelques commentaires portant essentiellement sur la comparaison des valeurs théoriques aux valeurs expérimentales ; nous tenons compte des valeurs expérimentales récemment mesurées. Le rôle du couplage intermédiaire et celui du mélange des configurations quasi-dégénérées sont discutés dans le paragraphe III.5 ; la validité de la méthode est examinée d'un point de vue théorique dans le paragraphe III.6 .



Figl _ Transitions étudiées dans les gaz rares.

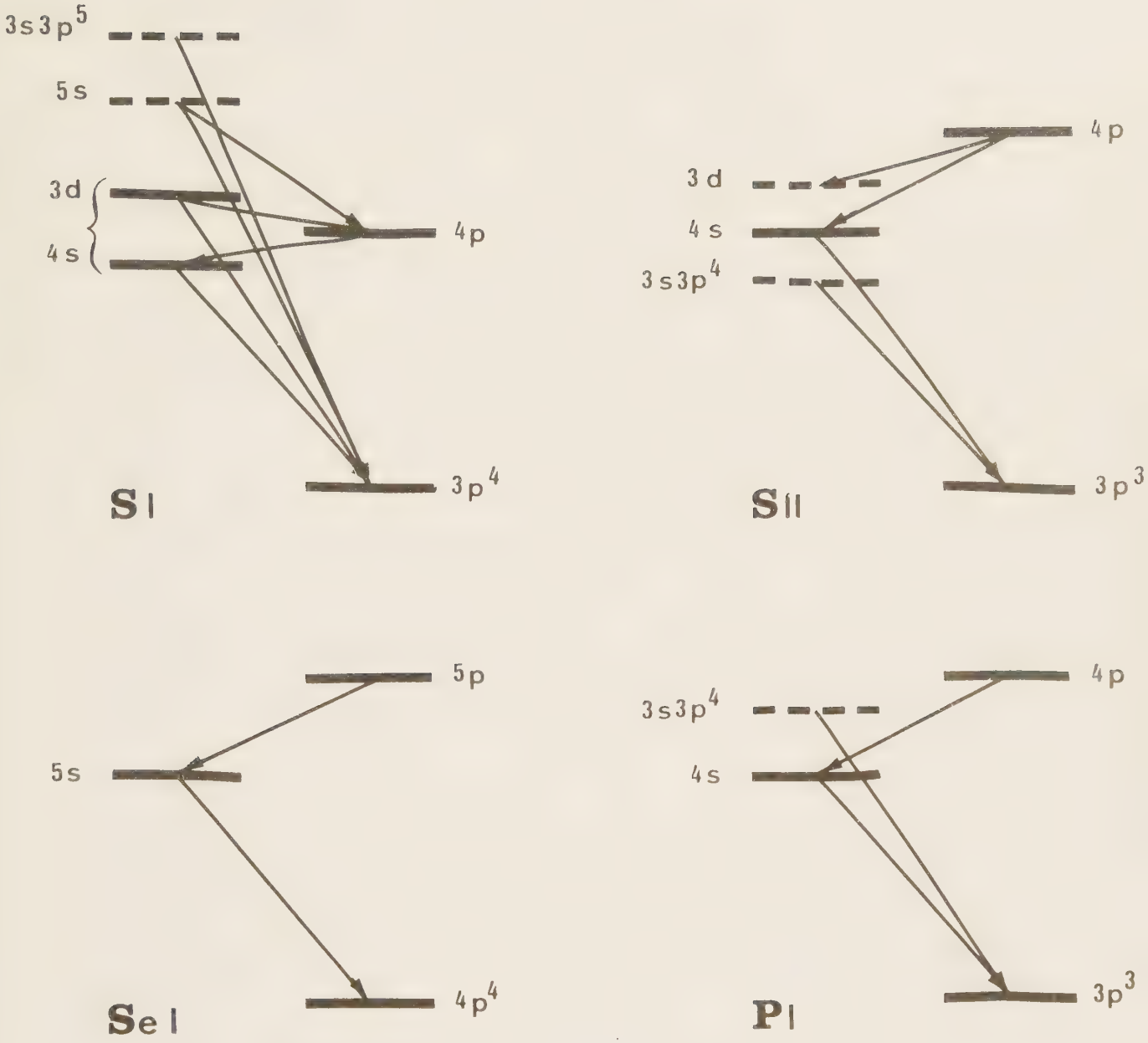


Fig II - Transitions étudiées dans les spectres de SI, SII, SeI et PI.

Le meilleur test de notre méthode est évidemment fourni par la comparaison des valeurs calculées et mesurées des probabilités de transition ou des durées de vie. La comparaison a donc été réalisée chaque fois que cela était possible.

Les jugements les plus précis sur la qualité des fonctions d'onde utilisées sont donnés par la comparaison portant sur les valeurs des probabilités de transition. Pour de nombreuses transitions, seules les valeurs relatives des probabilités de transition sont connues avec une bonne précision ; cependant la connaissance des valeurs précises, soit de durées de vie expérimentales, soit de probabilités de transition théoriques permet de déterminer les échelles absolues des probabilités de transition. Pour certains spectres, étant donné la dispersion des valeurs expérimentales, la renormalisation des valeurs des probabilités de transition n'est pas unique : c'est en particulier le cas pour le spectre de Ar I [5].

Les valeurs expérimentales des probabilités de transition sont souvent inconnues ; seules les durées de vie des niveaux supérieurs des transitions ont été mesurées. Les durées de vie sont généralement reliées à plusieurs probabilités de transition et la valeur d'une durée de vie est peu sensible au couplage. De plus les valeurs mesurées sont fréquemment affectées par des phénomènes parasites (cascade, collision, auto-absorption ...) et la dispersion des données expérimentales est souvent grande.

Par suite la comparaison théorie-expérience est souvent délicate.

III.4.2 Gaz rares neutres, K II et Ca III .

Les probabilités de transition sont calculées avec les deux expressions de la force de raie dépendant respectivement de la longueur et de la vitesse du dipole.

SPECTRE DE Ar I :

Les résultats obtenus dans ce spectre sont donnés dans les ANNEXES II, III et IV et dans l'APPENDICE A 1.

Les résultats les plus satisfaisants sont obtenus pour les transitions $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 4s$. Pour ces transitions nous avons mis en évidence l'amélioration apportée par un traitement au second ordre par rapport à un traitement au premier ordre. Nous avons comparé les valeurs calculées, soit avec $S_r^{(2)}$ soit avec $S_\nabla^{(2)}$ aux valeurs expérimentales précises de SHUMAKER et POPENOE [61]) (FIGURE III). Les valeurs calculées avec $S_r^{(2)}$ sont en meilleur accord avec les données expérimentales que celles obtenues avec $S_\nabla^{(2)}$. L'accord entre les valeurs soit calculées avec $S_r^{(2)}$, soit mesurées est excellent puisque l'écart quadratique moyen entre ces deux séries de valeurs $\overline{\Delta A} = 0{,}82 \times 10^6 s^{-1}$ ne représente que 4% de la valeur quadratique moyenne expérimentale $\overline{A} = 19{,}6 \pm 1{,}8 \times 10^6 s^{-1}$.

Dans l'ANNEXE III nous montrons que notre méthode est particulièrement bien adaptée aux transitions entre les niveaux de deux configurations bien isolées et telles que $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|$ a une valeur relativement grande : c'est le cas des transitions $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 4s$ de Ar I.

Sur la FIGURE IV les valeurs théoriques des durées de vie des niveaux $3p^5 4p$ sont comparées avec les valeurs expérimentales : les valeurs récemment mesurées par effet HANLE par LANDMAN [62]) ou GRANDIN

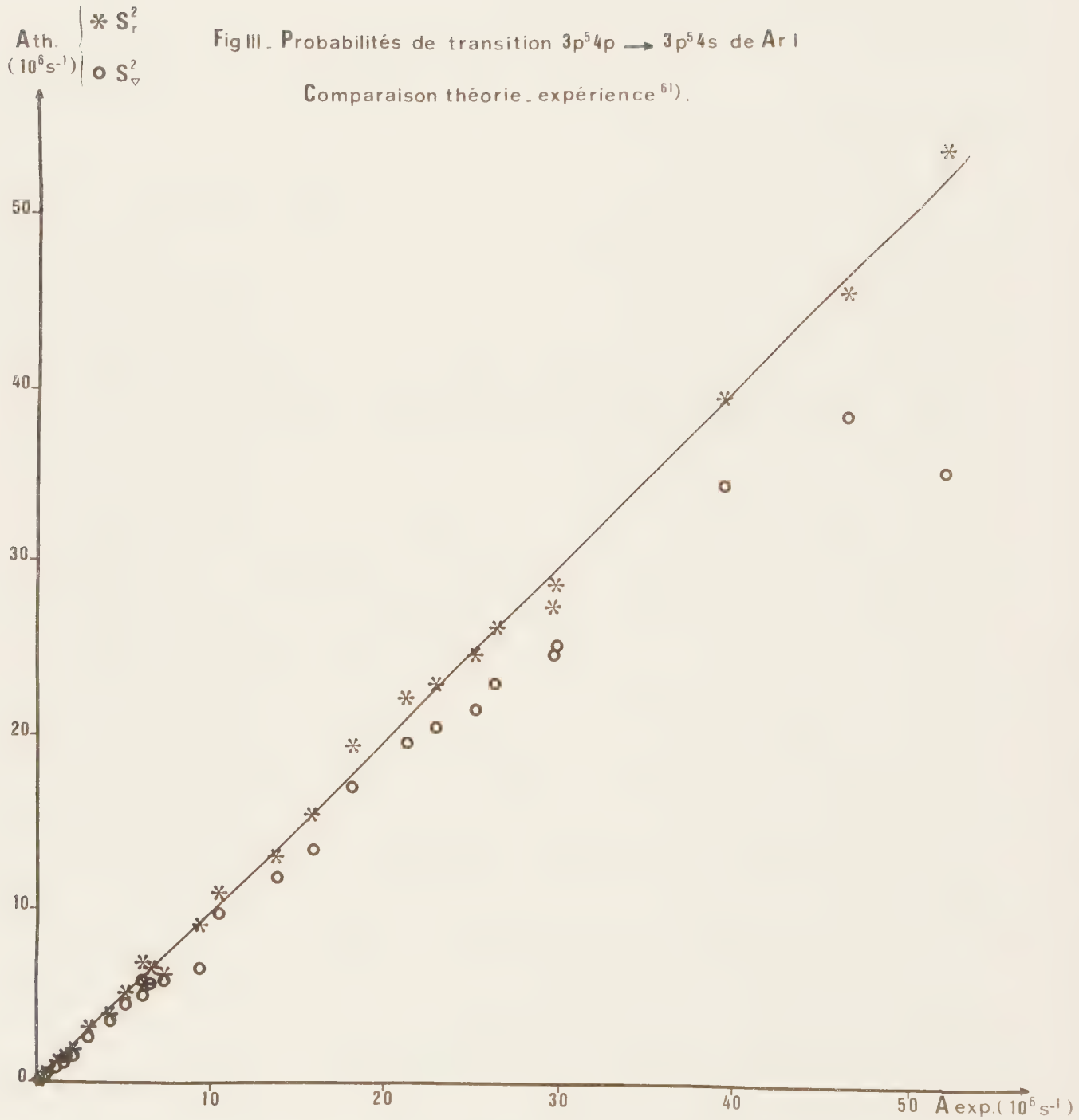


Fig III - Probabilités de transition $3p^5 4p \longrightarrow 3p^5 4s$ de Ar I

Comparaison théorie - expérience [61].

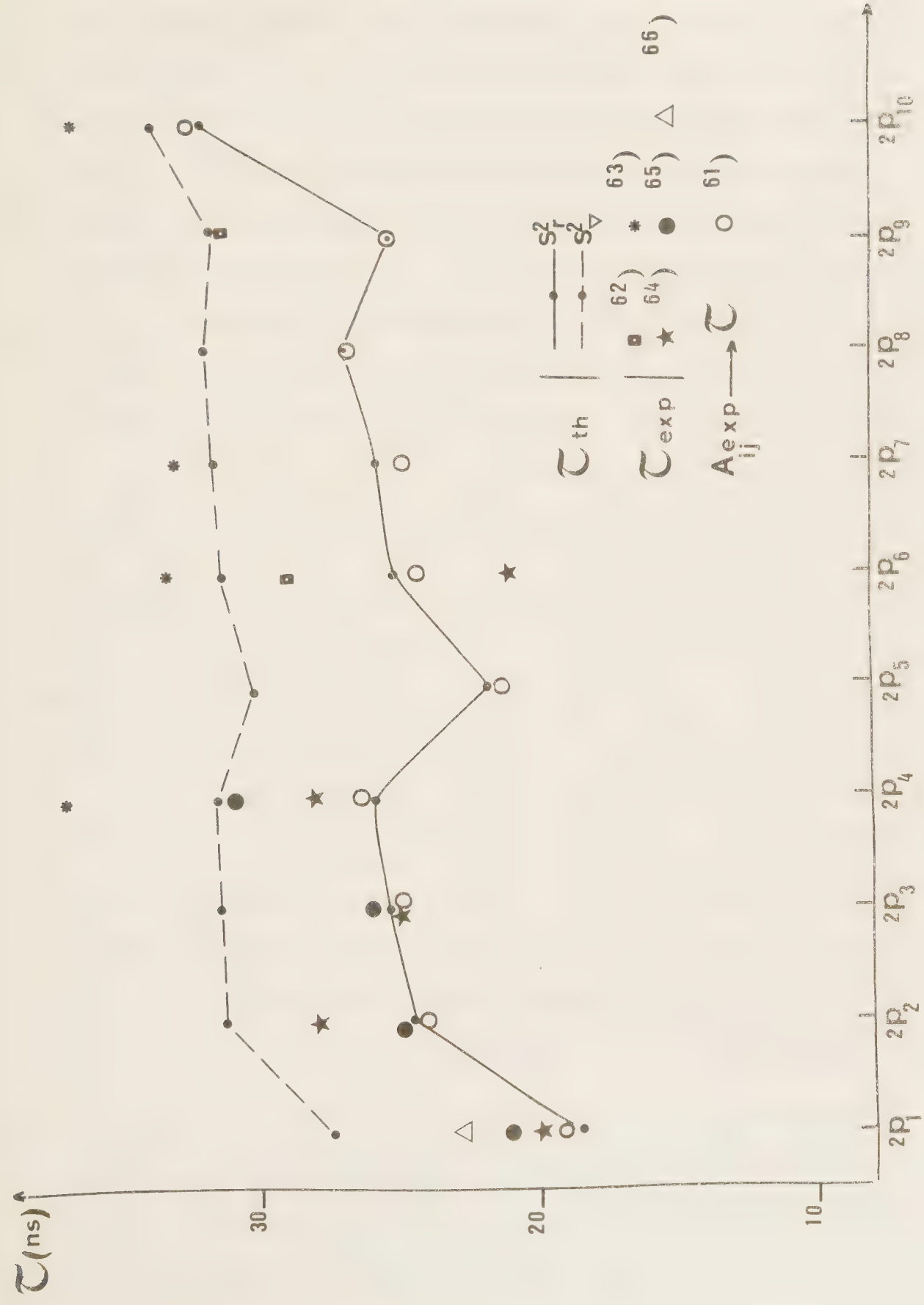


Fig IV. Durées de vie des niveaux $3p^5 4p$ de Ar I .

et al. [63]) sont les mieux interprétées par les valeurs calculées avec $S_{\nabla}^{(2)}$, tandis que les valeurs mesurées par la méthode de coïncidences retardées par VEROLAINEN et OSHEROVITCH [64]) et par KLOZE [65]) sont mieux interprétées par les valeurs théoriques obtenues avec $S_{r}^{(2)}$. Nous portons aussi sur la FIGURE IV les durées de vie déduites des valeurs des probabilités de transition mesurées par SHUMAKER et POPENOE [61]).

Les durées de vie calculées et mesurées pour les niveaux $3p^5 5p$ sont regroupées dans l'APPENDICE A1 - V ; la dispersion des résultats expérimentaux est telle qu'il est difficile de tirer des conclusions de la comparaison théorie-expérience.

Les résultats obtenus dans le spectre de Ar I ne permettent pas de répondre de manière catégorique à la question soulevée par WIESE et al. [5]) concernant le choix de l'échelle absolue des probabilités de transition : la plupart des valeurs des probabilités de transition sont cependant en accord avec l'échelle choisie par WIESE et al [5]) et définie à partir des travaux de SHUMAKER et POPENOE [61]), VEROLAINEN et OSHEROVITCH [64]) et KLOZE [65]) et des résultats obtenus en utilisant l'approximation de COULOMB [37]). Malheureusement les valeurs calculées avec $S_{\nabla}^{(2)}$ pour les transitions $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 4s$ semblent en meilleur accord avec les valeurs fournies par la seconde échelle qui est située 25 à 30% plus bas.

SPECTRE DE Kr I :

Les résultats obtenus dans ce spectre sont décrits dans les ANNEXES II et III. Nous avons estimé la validité des traitements réalisés sur les transitions $4p^5 5p \rightarrow 4p^5 5s$ d'un point de vue purement théorique.

Pour quelques transitions on dispose de valeurs relatives de probabilités de transition mesurées soit en émission par MILLER et al. [67], soit par dispersion anormale par PERY-THORNE et CHAMBERLAIN [68] ; nos valeurs relatives ne sont pas en bon accord avec ces données expérimentales mais la comparaison est difficile car l'incertitude expérimentale est élevée.

Les valeurs calculées ou mesurées des durées de vie des niveaux $4p^5 5p$ sont données dans le TABLEAU IV.

Niveaux (Paschen)	$\tau_{th.}$ $S_r^{(1)}$	$S_r^{(2)}$	$S_\nabla^{(1)}$	$S_\nabla^{(2)}$	$\tau_{exp.}$ [70]	[69]
$2p_1$	19,0	20,9	28,1	29,5		
$2p_2$	22,6	23,8	29,9	28,9		26 ± 2
$2p_3$	20,5	23,2	29,1	27,5		34 ± 2
$2p_4$	23,9	24,1	30,4	29,2		36 ± 3
$2p_5$	18,3	19,9	27,8	30,0		40 ± 8
$2p_6$	19,8	23,4	28,6	26,9	30,2 ± 3,1	23 ± 2
$2p_7$	23,4	24,5	30,2	29,5		34 ± 2
$2p_8$	26,5	26,5	31,5	30,2		44 ± 3
$2p_9$	22,4	22,9	29,7	28,0	28,1 ± 2,5	44 ± 3
$2p_{10}$	31,4	26,7	33,4	32,5	24,5 ± 1,5	

Durée de vie (10^{-9}s) des niveaux $4p^5 5p$ de Kr I .

TABLEAU IV

Les valeurs théoriques sont inférieures aux valeurs mesurées par OSHEROVITCH et VEROLAINEN [69] ; pour les niveaux $2p_6$ et $2p_9$ les valeurs obtenues avec $S_\nabla^{(2)}$ sont en bon accord avec celles mesurées par effet HANLE par DOBRIN et LANDMAN [70].

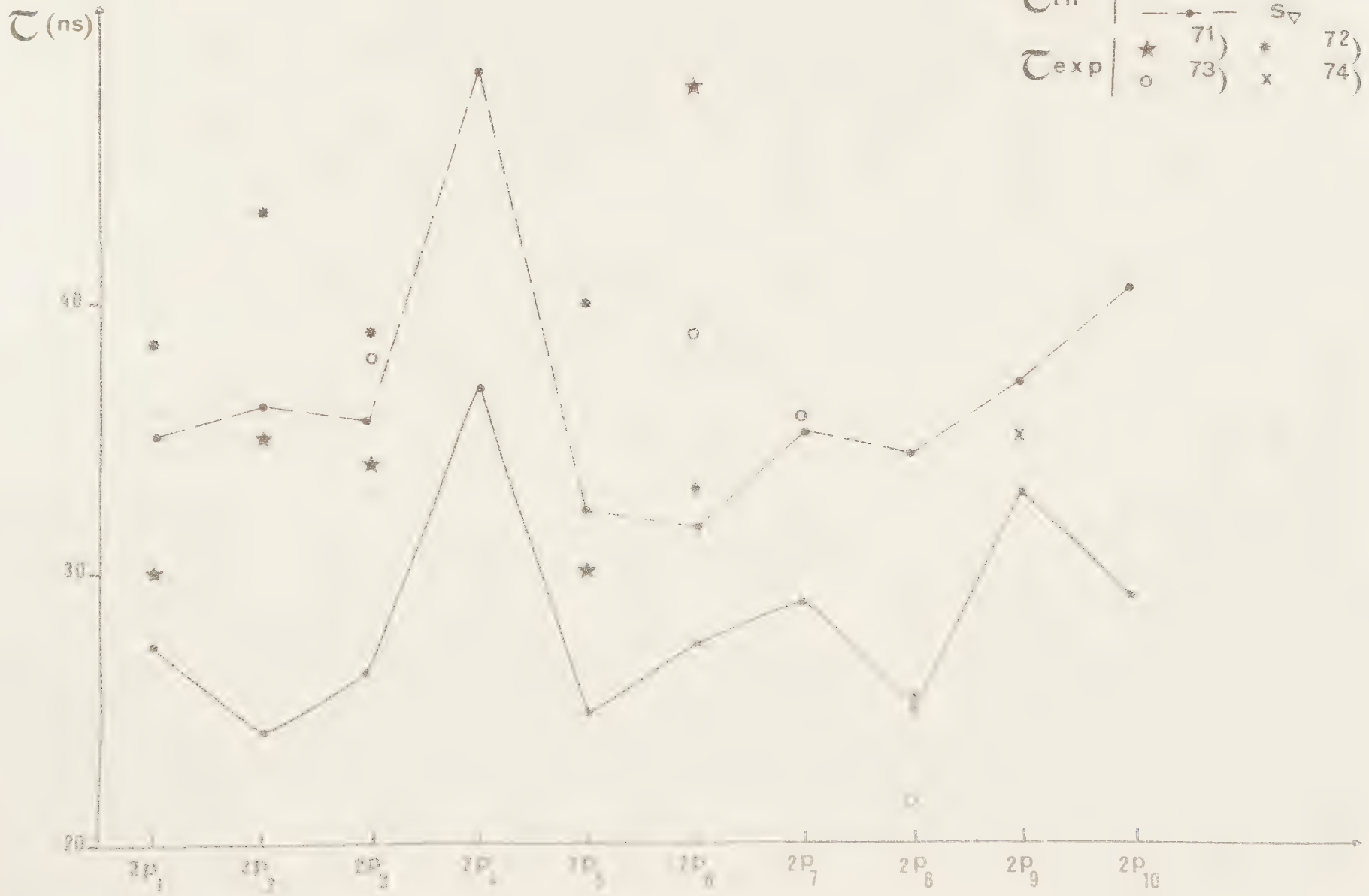


Fig V. Durées de vie des niveaux $5p^5 6p$ de Xe I

SPECTRE DE Xe I .

Les résultats concernant ce spectre sont donnés dans les ANNEXES II et III et dans l'APPENDICE A2. Aucune probabilité de transition n'a été mesurée dans ce spectre ; la dispersion des valeurs des durées de vie mesurées est grande pour les niveaux $5p^5 6p$ et encore plus élevée pour les niveaux $5p^5 7p$ (voir Appendice A2 - VIII et FIGURE V). On voit cependant sur la FIGURE V que pour $5p^5 6p$ les valeurs obtenues avec S_V , en tenant compte du couplage intermédiaire et du mélange de configurations, interprètent à peu près les valeurs expérimentales.

SPECTRE DE K II et Ca III .

Les résultats obtenus dans ces spectres sont donnés dans l'ANNEXE IV et dans l'APPENDICE A3 . A notre connaissance on ne disposait, avant ce travail, d'aucune valeur, soit mesurée soit calculée, de probabilités de transition dans ces spectres. Ce manque de données était particulièrement regrettable dans le spectre de K II où des durées de vie ont été mesurées par spectroscopie par faisceau-lame.

Nous espérons que des durées de vie pourront être mesurées par spectroscopie par faisceau-lame dans le spectre de Ca III . Il serait aussi très souhaitable que des mesures de probabilités de transition puissent être effectuées dans les spectres de Kr I , Xe I , K II et Ca III . En effet la comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des durées de vie constitue un test médiocre de la qualité des probabilités de transition ; nous avons d'ailleurs montré (ANNEXES II et IV) qu'une méthode approchée permet de calculer les durées de vie de

manière assez satisfaisante en évitant la détermination du couplage intermédiaire des configurations.

III.4.3 Spectres de S I , S II , P I et Se I .

Nous commentons dans ce paragraphe les résultats relatifs aux transitions des métalloïdes ne faisant pas intervenir la configuration $nsnp^{m+1}$. Les probabilités de transition sont calculées uniquement dans le formalisme dépendant de la longueur du dipole (voir § III.6.2).

L'étude des transitions des spectres de S I et S II est présentée dans l'ANNEXE VI ; nous décrivons ici uniquement les résultats obtenus dans les spectres de P I et Se I qui n'ont pas encore été publiés.

SPECTRE DE P I :

Nous avons calculé dans ce spectre, les probabilités de transition $3p^2 4s \rightarrow 3p^3$ et $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$, au premier ordre, en couplage LS pur et en couplage intermédiaire ; les valeurs de σ^2 nécessaires ont été obtenues à partir du potentiel central défini dans l'ANNEXE V.

Les probabilités de transition $3p^2 4s \rightarrow 3p^3$ calculées en couplage intermédiaire avec $\sigma^2 = 0,7$ sont proportionnelles à celles obtenues par LAWRENCE [75], également en couplage intermédiaire mais avec $\sigma^2 = 0,6$. Ces deux séries de valeurs sont en accord avec les valeurs des durées de vie mesurées par SAVAGE et LAWRENCE [76] pour trois niveaux $3p^2 4s$; en effet on peut déduire de ces mesures les valeurs de σ^2 suivantes : 0,594 - 0,605 et 0,689 . Un traitement au premier ordre est probablement satisfaisant, excepté pour les transitions issues du niveau

$3p^2 4s\ {}^2S_{1/2}$, car les configurations $3p^3$ et $3p^2 4s$ (niveau ${}^2S_{1/2}$ excepté) sont bien isolées et $|\langle 4s|r|3p\rangle|$ a une valeur relativement élevée.

Les valeurs théoriques des probabilités de transition $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$ sont données dans l'APPENDICE A4 - I. Comme pour les transitions analogues $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$ de S II , ces valeurs sont sensibles au couplage intermédiaire mais aucune donnée expérimentale ne permet de juger de l'amélioration éventuellement apportée par le traitement en couplage intermédiaire.

SPECTRE DE Se I :

Nous avons calculé dans ce spectre les probabilités de transition $4p^3 5s \rightarrow 4p^4$ et $4p^3 5p \rightarrow 4p^3 5s$ en couplage LS et en couplage intermédiaire.

Les valeurs relatives des probabilités de transition $4p^3 5s \rightarrow 4p^4$ obtenues en couplage intermédiaire sont très voisines de celles calculées par LAWRENCE [75], mais la détermination de σ^2 pose un problème. En effet les valeurs de σ^2 obtenues par divers auteurs (TABLEAU V) ne concordent pas.

Réf.	Méthode utilisée	σ^2 (u.a.)
[77]	HARTREE-FOCK	0,326
[78]	Défaut quantique	0,29
[42]	THOMAS-FERMI	0,84
[75, 79]	Durée de vie expérimentale	0,48
ce travail	Potentiel HFGS	0,49
	Potentiel spectroscopique	0,89

Valeur de σ^2 pour les transitions $4p^3 5s \rightarrow 4p^4$ de Se I .

TABLEAU V

Nous avons obtenu d'ailleurs deux valeurs de σ^2 très différentes suivant que nous utilisons un potentiel spectroscopique ou un potentiel HFGS. En outre un simple traitement au premier ordre n'est probablement pas suffisant pour la plupart des transitions ; en effet l'influence du mélange entre les configurations $4p^3 5s$ et $4p^3 4d$ sur les valeurs des probabilités de transition est analogue à l'influence du mélange $3p^3(4s+3d)$ sur les probabilités de transition $3p^3 4s \rightarrow 3p^4$ de S I ; cependant nous n'avons pas pour Se I réalisé le traitement explicite du mélange de ces configurations qui présente des difficultés encore plus grandes que celles rencontrées dans le spectre de S I .

Les valeurs des probabilités de transition $4p^3 5p \rightarrow 4p^3 5s$ calculées respectivement en couplage LS et en couplage intermédiaire sont données dans l'APPENDICE A 4 - II.

III.4.4 Transitions $3s3p^{m+1} \rightarrow 3s^2 3p^m$ des séquences isoélectroniques de P I et S I .

Les résultats concernant ces transitions sont présentés et discutés dans l'ANNEXE V. Nous avons calculé les probabilités de transition nécessaires à la détermination des durées de vie des niveaux suivants :

- niveaux $3s3p^4\ ^4P$ de P I , S II , Cl III , Ar IV et K V
- niveaux $3s3p^4\ ^2D$ de A IV
- niveaux $3s3p^5\ ^3P$ et ^1P de S I , Cl II , Ar III , K IV et Ca V .

Il était particulièrement souhaitable de calculer les probabilités de transition $3s3p^{m+1} \rightarrow 3s^2 3p^m$ tenant compte du mélange de configurations ; en effet les valeurs des durées de vie calculées dans un modèle à particules indépendantes sont souvent dix fois plus faibles que les

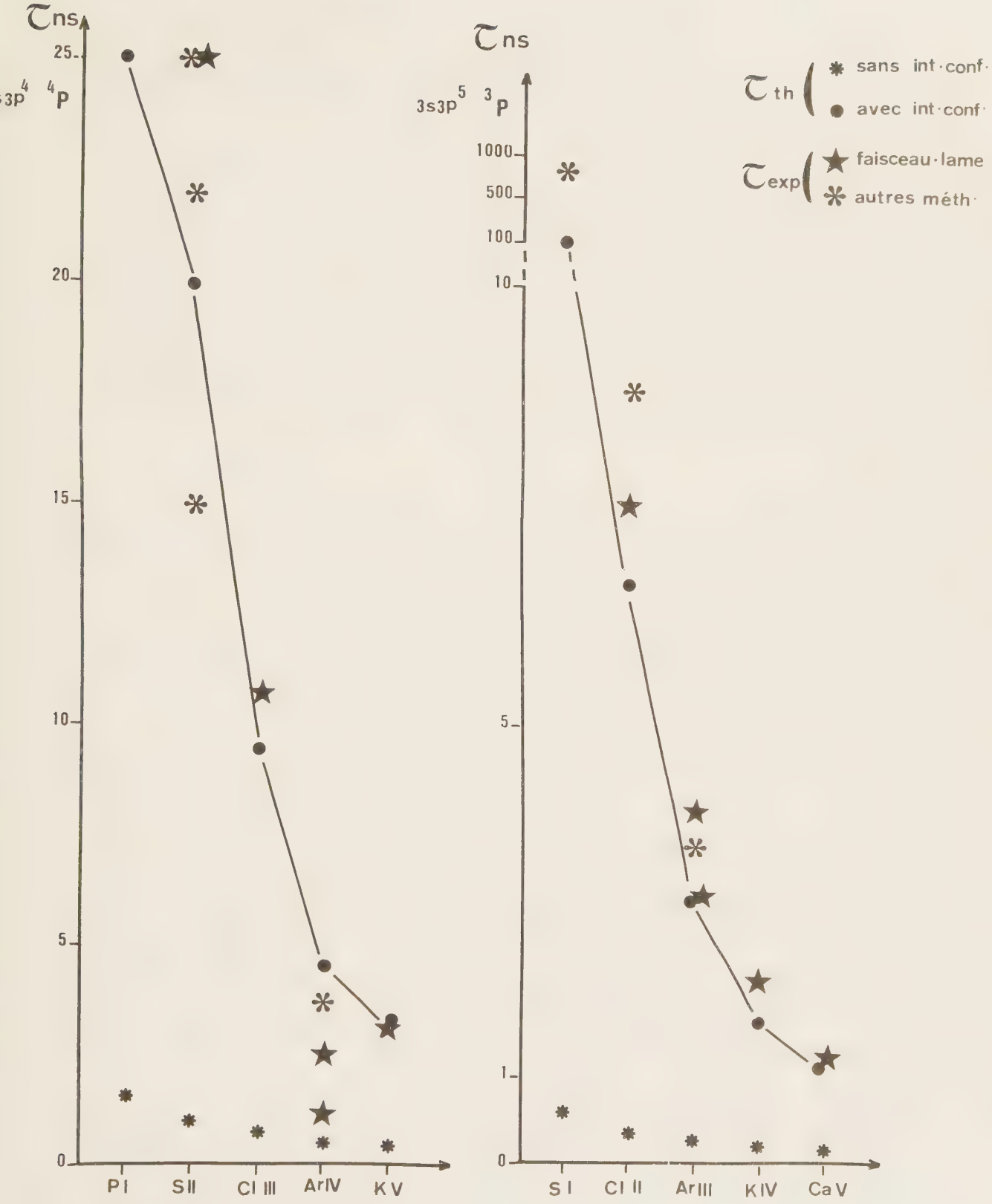


Fig VI_Durées de vie des niveaux $3s3p^n$.

valeurs expérimentales. Nous montrons dans l'ANNEXE V et dans le paragraphe III.5.2 qu'une grande partie de ce désaccord est due au mélange entre les configurations $3s3p^{m+1}$ et $3s^2 3p^{m-1} 3d$.

Les durées de vie calculées en tenant compte du mélange entre les consigurations quasi-dégénérées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues pour la plupart grâce à la spectroscopie par faisceau-lame ; la comparaison théorie expérience, tenant compte de quelques mesures très récentes [80, 81, 82]) est présentée dans l'APPENDICE A 4 et sur la FIGURE VI.

III.5 ROLE DU COUPLAGE INTERMEDIAIRE ET DU MELANGE ENTRE CONFIGURATIONS.

III.5.1 Couplage intermédiaire :

MURPHY [83]) avait déjà montré dans les spectres des gaz rares neutres l'amélioration apportée par un traitement des probabilités de transition en couplage intermédiaire par rapport au traitement en couplage $J\ell$. Le couplage intermédiaire est encore amélioré, dans notre travail, par l'introduction de la correction effective $\alpha L(L+1)$ dans l'interprétation empirique des configurations. Dans les spectres de Ne I , [48, 49, 50]) et de Ar I , où on dispose de valeurs expérimentales précises, l'accord entre les valeurs mesurées et calculées est en général très satisfaisant .

Dans les spectres de S I, S II, P I et Se I le traitement en couplage intermédiaire permet d'obtenir les probabilités des transitions "interdites" en couplage LS pur (voir les tableaux de l'ANNEXE VI). De plus les valeurs des probabilités des transitions "permises" sont

parfois assez sensibles à l'influence du couplage intermédiaire.

EXEMPLE : transitions $3p^2(^3P)4p \rightarrow 3p^2(^3P)4s$ de S II (ANNEXE VI)

Un mélange de 5% entre le niveau $3p^2(^3P)4p\ ^4P_{3/2}$ et le niveau $3p^2(^3P)4p\ ^4S_{3/2}$ modifie dans un facteur parfois supérieur à deux les valeurs des probabilités des transitions issues des niveaux $3p^2(^3P)4p\ ^4P_{3/2}$ et $^4S_{3/2}$. Les valeurs A_1 obtenues en couplage intermédiaire sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales de MILLER [84]) et de BRIDGES et WIESE [85]) que les valeurs A_{LS} calculées en couplage pur (TABLEAU VI).

Transitions $3p^2(^3P)4p \rightarrow 3p^2(^3P)4s$	A th		A exp	
	A_{LS}	A_1	[84])	[85])
$^4P_{3/2}$ - $^4P_{1/2}$	48	51		
$^4P_{3/2}$	15	33	29	
$^4P_{5/2}$	47	27	22	
$^4S_{3/2}$ - $^4P_{1/2}$	23	9	16	
$^4P_{3/2}$	44	29	26	34
$^4P_{5/2}$	62	88	78	94

Quelques probabilités de transition $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$ de S II ($10^6 s^{-1}$)

TABLEAU VI

III.5.2 Mélange entre configurations quasi-dégénérées :

Nous montrons sur quelques exemples l'influence du mélange entre configurations quasi-dégénérées sur la détermination des probabilités de transition : en détaillant les calculs intermédiaires des forces de raie S_r nous montrons les rôles respectifs des facteurs radiaux et des grandeurs angulaires qui apparaissent dans l'expression de la force de raie. Nous repérons par l'indice 1 les grandeurs relatives à un calcul au premier ordre et par l'indice IC les grandeurs relatives à un traitement de l'interaction de configurations quasi-dégénérées.

EXEMPLE I : transition $3p^5 5s\ 2s_2 \rightarrow 3p^6\ 1p_0$ de Ar I (notation Paschen) - (ANNEXE III).

$$\Psi_1(3p^5 5s\ 2s_2) = -\sqrt{0,4329}\ {}^1P_1 - \sqrt{0,5671}\ {}^3P_1$$

$$\Psi_{IC}(3p^5 5s\ 2s_2) = -\sqrt{0,4366}\ |\ 5s\ {}^1P_1\rangle - \sqrt{0,0027}\ |\ 3d\ {}^1P_1\rangle + \ldots$$

et $\Psi'(3p^6\ 1p_0) = |3p^6\ {}^1S_0\rangle$

En tenant compte des valeurs des éléments de matrice

$$A = \langle 3p^5 5s\ {}^1P_1 \| C^1_{sp} \| 3p^6\ {}^1S_0\rangle = -\sqrt{2}$$

et $$B = \langle 3p^5 3d\ {}^1P_1 \| C^1_{dp} \| 3p^6\ {}^1S_0\rangle = 2$$

et des valeurs des intégrales radiales dipolaires

$$\langle 5s|r|3p\rangle = 0,268 \quad \text{et} \quad \langle 3d|r|3p\rangle = 0,698$$

on obtient :

$$S_1 = (\sqrt{0,4329} \times \sqrt{2} \times 0,628)^2 = 0,0623$$

et $$S_{IC} = (\sqrt{0,4366} \times \sqrt{2} \times 0,268 - 0,0027 \times 2 \times 0,698)^2 = 0,0317$$

Bien que le mélange de configurations soit très faible, la valeur de la force de raie est modifiée dans un facteur deux ; ceci est dû aux relations :

$$B > A \quad \text{et} \quad \langle 3d|r|3p\rangle > \langle 5s|r|3p\rangle \ .$$

L'accord théorie expérience est amélioré par l'introduction de l'interaction de configurations $3p^5(5s+3d)$.

On a en effet :

$$f_1 = 0,0217$$

$$f_{IC} = 0,0111$$

$$f_{exp.} \begin{cases} 0,0119 & 86) \\ 0,013 & 5) \end{cases}$$

EXEMPLE II : transition $3p^3 4s\ ^3D_3 \rightarrow 3p^4\ ^3P_2$ de S I (ANNEXE VI)

$$\Psi_1(3p^3 4s\ ^3D_3) = |3p^3 4s\ ^3D_3\rangle$$

$$\Psi_{IC} = \sqrt{0,8463}\ |3p^3(^2D)4s\ ^3D_3\rangle + \sqrt{0,0631}\ |3p^3(^4S)3d\ ^3D_3\rangle$$

$$-\sqrt{0,0029}\ |3p^3(^2P)3d\ ^3D_3\rangle - \sqrt{0,0877}\ |3p^3(^4S)3d\ ^5D_3\rangle$$

et $\Psi'(3p^4\ ^3P_2) = \sqrt{0,9991}\ |\ ^3P_2\rangle + \sqrt{0,0009}\ |\ ^1D_2\rangle$

Les trois éléments de matrice réduits non nuls entre les états $^3D_3$ des configurations impaires et l'état $|3p^4\ ^3P_2\rangle$ ont même signe et des valeurs du même ordre de grandeur ; les intégrales radiales $\langle 4s|r|3p\rangle$ et $\langle 3d|r|3p\rangle$ ont des signes opposés et même importance absolue. Par suite dans l'expression S_{IC} la contribution due à $|3p^3(^4S)3d\ ^3D_3\rangle$ annule partiellement la contribution due à

$|3p^3(^2D)4s\ ^3D_3\rangle$. La valeur de la force de raie est réduite dans un facteur deux :

$$S_1 = 3,67 \quad \text{et} \quad S_{IC} = 1,78$$

On trouve alors :

$$\begin{cases} A_1 = 332 \times 10^6 s^{-1} \\ A_{IC} = 161 \times 10^6 s^{-1} \end{cases}$$

et $A_{exp} = 160 \times 10^6 s^{-1}$. [87].

Dans cet exemple, l'interaction coulombienne mélange des niveaux correspondant à des termes parents $3p^3(S_1L_1)$ différents ; l'influence de ce mélange est moins sensible sur les transitions "permises" en couplage LS, du type $3p^3(^2D)n\ell\ SLJ \rightarrow 3p^3(^2D)4s\ ^3D_3$ car seul le premier terme du développement de Ψ_{IC} intervient dans S_{IC} et il n'apparaît alors aucun phénomène d'annulation dans la force de raie.

EXEMPLE III : transition $3s3p^4\ ^4P_{1/2} \rightarrow 3s^23p^3\ ^4S_{3/2}$ de la séquence de P I (ANNEXE V).

En négligeant l'interaction spin-orbite on a :

$$\Psi_1(3s3p^4\ ^4P_{1/2}) = |3s3p^4\ ^4P_{1/2}\rangle$$

$$\Psi_{IC} = a_{sp4}|3s3p^4\ ^4P_{1/2}\rangle + \sum_{ns} a_{ns}|3s^23p^2(^3P)ns\ ^4P_{1/2}\rangle + \sum_{nd} a_{nd}|3s^23p^2(^3P)nd\ ^4P_{1/2}\rangle$$

et $\Psi'(3s^23p^3\ ^4S_{3/2}) = |3s^23p^3\ ^4S_{3/2}\rangle$

Compte tenu des valeurs des éléments de matrice angulaires on obtient :

$$S_1 = (0,8165 < 3p|r|3s>)^2$$

et $S_{IC} = (b_{sp4} + \sum_{ns} b_{ns} + \sum_{nd} b_{nd})^2$ avec

$b_{sp4} = 0{,}8165\ a_{sp4} \langle 3p|r|3s\rangle$

$b_{ns} = -0{,}8165\ a_{ns} \langle 3p|r|ns\rangle$ et

$b_{nd} = 1{,}1547\ a_{nd} \langle 3p|r|nd\rangle$.

	P I			S II		
	* a^2	$\langle 3p\|r\|n\ell\rangle$	b	* a^2	$\langle 3p\|r\|n\ell\rangle$	b
sp^4	0,7710	- 2,08	- 1,493	0,8077	- 1,73	- 1,269
4s	- 0,0014	1,45	0,044	0,0007	0,87	- 0,018
3d	- 0,1677	- 1,46	0,690	- 0,1752	- 1,86	0,899
4d	- 0,0424	- 0,9	0,214	- 0,0112	- 0,48	0,058
5d	- 0,0175	- 0,6	0,092	- 0,0017	- 0,25	0,012
S_{IC}			0,2			0,10
S_1			2,9			2
S_1/S_{IC}			15			20

Calcul de la force de raie des transitions

$3s3p^4\ {}^4P_{1/2} \rightarrow 3s^2 3p^3\ {}^4S_{3/2}$ de P I et S II (u.a.).

(* signe de a)

TABLEAU VII

Dans le TABLEAU VII nous donnons les valeurs des coefficients a^2 du développement de Ψ_{IC} , les valeurs des intégrales radiales et les valeurs des contributions b à la force de raie S_{IC} dans les spectres de P I et S II . On voit que la contribution b_{sp4} est en partie annulée par les contributions b_{nd} . Dans P I les contribu-

tions b_{4d} et b_{5d} ne sont pas négligeables et les résultats sont probablement affectés par la limitation de la base de développement de Ψ_{IC} . L'influence des configurations 4d et 5d , déjà faible dans S II , décroît encore pour les spectres plus fortement ionisés. Le phénomène d'annulation qui apparaît dans S_{IC} réduit les valeurs des probabilités dans un rapport très important ; les durées de vie τ_{IC} sont en bien meilleur accord avec les durées de vie expérimentales que les durées de vie τ_1 (voir FIGURE VI).

EXEMPLE IV : transition $3s3p^5\ {}^1P_1 \rightarrow 3p^4\ {}^1S_0$ de la séquence de S I (ANNEXE V)

$$\Psi(3s3p^5\ {}^1P_1) = |3s3p^5\ {}^1P_1\rangle$$

$$\Psi_{IC} = a_{sp5}|3s3p^5\ {}^1P_1\rangle + \sum_{ns} a_{ns}|3s^23p^3(^2P)ns\ {}^1P_1\rangle +$$

$$\sum_{nd} (a^D_{nd}|3s^23p^3(^2D)nd\ {}^1P_1\rangle + a^P_{nd}|3s^23p^3(^2P)nd\ {}^1P_1\rangle)$$

et $\Psi' = |3s^23p^4\ {}^1S_0\rangle$

Les contributions à la force de raie S_{IC} sont :

$$b_{sp5} = 0{,}8165\ a_{sp5}\ \langle 3p|r|3s\rangle$$

$$b_{ns} = -\ 1{,}1547\ a_{ns}\ \langle 3p|r|ns\rangle$$

et $$b^P_{nd} = 1{,}63299\ a^P_{nd}\ \langle 3p|r|nd\rangle$$

La relation $\langle 3s^23p^3(^2D)nd\ {}^1P_1 \| C^1_{dp} \| 3s^23p^4\ {}^1S_0\rangle = 0$ entraîne : $b^D_{nd} = 0$.

Les valeurs intermédiaires nécessaires au calcul de S_{IC} pour le spectre de Cl II sont données dans le TABLEAU VIII.

	signe de a	a^2	$\langle 3p\|r\|n\ell\rangle$	b
sp^5	-	0,335	- 1,59	+ 0,750
4s	-	0,003	0,84	+ 0,057
3d D	-	0,534	- 1,70	
3d P	+	0,063		- 0,697
4d D	-	0,056	- 0,55	
4d P	+	0,008		- 0,080
S_1				1,68
S_{IC}				0,001

Calcul de la force de raie de la transition $3s3p^5\ {}^1P_1 \rightarrow 3s^2 3p^4\ {}^1S_0$ de Cl II (u. a.).

TABLEAU VIII

Il apparaît un phénomène d'annulation très important. Dans un cas semblable l'incertitude théorique est évidemment très grande, d'autant plus que le phénomène d'annulation est lié à la petite composante a^P_{3d} assez mal déterminée.

III.5.3 Validité et limites du traitement du mélange entre configurations quasi-dégénérées.

Dans l'ANNEXE III §.5 et dans l'ANNEXE V §.3 nous avons essayé d'estimer les limites de notre méthode dues au mélange des configurations; les exemples précédents permettent de mieux comprendre ces limites.

Dans un traitement explicite du mélange de configurations, l'incertitude sur les forces de raie est particulièrement élevée lorsque des phénomènes d'annulation importants se produisent et lorsque le développement angulaire des fonctions d'onde est perturbé par la restriction de la base de développement (EXEMPLE IV).

Le choix des configurations à introduire dans le traitement explicite de l'interaction de configurations dépend non seulement de l'importance du mélange des configurations (EXEMPLES III et IV) mais aussi de l'importance relative des grandeurs radiales dipolaires (EXEMPLES I et II). Dans l'ANNEXE III nous montrons que la méthode est mal adaptée à l'étude des transitions qui correspondent à des valeurs de $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|$ très faibles devant celles d'un grand nombre de $|\langle n_i\ell_i|r|n'_j\ell'_j\rangle|$ intervenant dans l'expression de la force de raie tenant compte du mélange de configurations : c'est en particulier le cas des transitions $3p^5 5p \rightarrow 3p^5 4s$ de Ar I .

Pour un grand nombre de transitions, le traitement du mélange entre configurations quasi-dégénérées permet d'atteindre des résultats plus corrects que ceux obtenus par le traitement au premier ordre : l'amélioration est parfois spectaculaire (ANNEXE V). Le domaine, assez restreint, d'utilisation de la méthode empirique a pu être étendu grâce à la méthode du potentiel paramétrique.

Un des avantages de notre méthode, par rapport à la plupart des méthodes est de pouvoir réaliser, en utilisant un potentiel central, une étude préliminaire des spectres d'énergie et des grandeurs radiales dipolaires (voir en particulier les figures 3 et 4 de l'ANNEXE III).

Pour un spectre donné il est possible alors de connaître les transitions pour lesquelles notre méthode est la mieux adaptée ; on peut aussi choisir le traitement le plus approprié pour chaque transition et éventuellement connaître les configurations à introduire dans un traitement explicite de l'interaction de configurations .

III.6 TESTS THEORIQUES DE VALIDITE DE LA METHODE

Lorsqu'il n'est pas possible de comparer les résultats théoriques avec des données expérimentales, on peut juger de la qualité des fonctions d'onde utilisées d'un point de vue purement théorique.

III.6.1 Fonctions d'onde

On peut estimer indirectement la validité de la méthode en jugeant la qualité des fonctions d'onde utilisées.

La qualité du couplage intermédiaire des configurations interprétées par la méthode empirique peut être appréciée par la valeur de l'écart quadratique moyen entre les énergies calculées et observées et aussi par la comparaison des facteurs de LANDE théoriques et expérimentaux.

La qualité des grandeurs radiales de transition peut être estimée à partir des critères utilisés pour rendre le potentiel central optimal. Il est possible de comparer les résultats obtenus à partir de potentiels optimaux différents ; en effet le potentiel optimal dépend du critère, de la classe d'épreuve servant à l'optimisation et parfois même des paramètres initiaux du potentiel.

Dans le TABLEAU IX nous regroupons les valeurs de quelques intégrales radiales dipolaires calculées dans les spectres de gaz rares à partir de plusieurs potentiels optimaux.

Spectre	Critère	$\overline{\Delta E}$ (cm^{-1})	$\lvert\langle np\rvert r\rvert (n+1)s\rangle\rvert$	$\lvert\langle (n+1)p\rvert r\rvert (n+1)s\rangle\rvert$	$\lvert\langle (n+1)p\rvert r\rvert nd\rangle\rvert$
Ne I	HFGS		0,31	4,61	0,13
	Sp1	60	0,36	4,72	0,22
n=2	Sp1'	60	0,35	4,65	0,25
Ar I	HFGS		0,74	5,87	
	Sp1	330	0,67	5,69	
n=3	Sp1'	220	0,67	5,63	
Kr I	HFGS		0,85	5,95	
	Sp1	440	0,85	5,90	
n=4	Sp1'	340	0,87	5,94	
Xe I	HFGS		1,12	6,57	
	Sp1	590	1,17	6,56	
n=5	Sp1'	370	1,05	6,33	
K II	HFGS		0,60	4,08	
	Sp1'	690	0,62	4,14	3,27
Ca III	HFGS		0,51	3,28	1,33
	Sp1	700	0,54	3,21	1,57
n=3	Sp1'	850	0,49	3,25	1,17

Intégrales radiales $\lvert\langle n\ell\rvert r\rvert n'\ell'\rangle\rvert$ (u.a.) dans les spectres de gaz rares

HFGS : potentiel HFGS (énergie du fondamental minimale)

Sp1 : potentiel spectroscopique à l'ordre 1 .

Sp1' : potentiel spectroscopique à l'ordre 1 généralisé.

TABLEAU IX

Les variations relatives de $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|$ les plus grandes ont lieu dans les spectres les moins bien interprétés par un potentiel spectroscopique ; la valeur de $|\langle(n+1)p|r|nd\rangle|$ est particulièrement sensible au choix du potentiel. Pour les spectres de métalloïdes nous avons comparé les valeurs des intégrales radiales calculées soit à partir d'un potentiel HFGS, soit à partir de divers potentiels spectroscopiques : les variations relatives des $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|^2$ dépassent rarement 10 à 20% , sauf pour les intégrales radiales de valeurs absolues très petites, pour les intégrales $|\langle 4p|r|3d\rangle|$ de certains métalloïdes de la troisième ligne et pour l'intégrale $|\langle 4p|r|5s\rangle|$ de Se I . L'incertitude liée aux valeurs des intégrales radiales dépend donc évidemment du spectre considéré, mais aussi beaucoup de la transition étudiée dans ce spectre.

Nous avons utilisé les valeurs de σ^2 calculées à partir d'un potentiel spectroscopique, pour des raisons de cohérence avec notre calcul de la partie angulaire des fonctions d'onde. De plus les probabilités de transition calculées avec des valeurs de σ^2 ainsi obtenues, sont en général en meilleur accord avec les données expérimentales que celles calculées en utilisant un potentiel HFGS. Cependant dans les spectres les plus lourds, où la dispersion des valeurs de σ^2 est grande, aucune donnée expérimentale ne permet de choisir entre les divers potentiels.

III.6.2 Comparaison des résultats obtenus avec les deux expressions S_r et S_∇ de la force de raie.

Pour une transition donnée, la comparaison des probabilités de

transition calculées respectivement à partir de S_r et de S_∇ fournit un test théorique de validité du traitement adopté.

Pour les transitions étudiées dans les gaz rares neutres et dans le spectre de Ca III les deux séries de valeurs théoriques sont en général en assez bon accord. Dans l'ANNEXE III nous avons montré que ce test permet de mettre en évidence l'amélioration apportée par un traitement au second ordre et celle due à l'utilisation d'un meilleur potentiel paramétrique.

Pour la plupart des transitions étudiées dans le spectre de K II ou dans ceux des métalloïdes, l'accord entre les probabilités de transition calculées soit avec S_r soit avec S_∇ est très médiocre. Pour les transitions traitées au premier ordre de la théorie des perturbations, ce désaccord peut s'expliquer aisément en considérant la relation [III.4]. Les transitions étudiées ont en effet lieu entre des configurations très étalées en énergie et de plus souvent proches. En conséquence la fréquence d'une transition entre deux configurations données varie beaucoup d'une raie à l'autre et l'accord entre les probabilités de transition calculées soit avec S_r soit avec S_∇ n'est bon que pour les transitions de fréquence ν voisine de $\nu_0 = \frac{\varepsilon_{n\ell} - \varepsilon_{n\ell'}}{2\pi}$. Pour les transitions $3s3p^{m+1} \rightarrow 3s^2 3p^m$, l'expression S_r de la force de raie tenant compte du mélange entre configurations quasi-dégénérées semble meilleure, car dans S_∇ s'introduisent des facteurs ν_0/ν qui accordent un grand poids aux configurations très excitées qui ont été négligées.

Nous avons tenté d'utiliser ce test théorique pour choisir le potentiel central le mieux adapté à l'étude des transitions $4p^3 5s \rightarrow 4p^4$ du spectre de Se I (voir § III.3.4) : l'accord entre les valeurs calculées resprectivement avec S_r et S_∇ est un peu moins médiocre lorsqu'on utilise le potentiel HFGS, mais le test n'est pas très concluant.

Le choix de l'expression de la force de raie la mieux adaptée se posait donc. L'expression S_r fournit la meilleure interprétation des valeurs expérimentales précises des probabilités de transition $np^5(n+1)p \rightarrow np^5(n+1)s$ de Ne I [50] et de Ar I ; il en est de même pour les transitions $3s3p^{m+1} \rightarrow 3s^2 3p^m$ des spectres des séquences isoélectroniques de P I et S I . De plus pour des transitions entre configurations proches, la valeur de ν_0 qui intervient dans l'expression littérale de S_∇ est entachée d'une grande incertitude. Nous avons donc adopté l'expression S_r dans toutes les études réalisées dans les spectres de métalloïdes.

CONCLUSION

Nous avons mis au point une méthode nouvelle de détermination théorique des probabilités de transition dipolaire électrique dans les spectres atomiques. Dans le cadre de la théorie du champ central, l'utilisation conjointe de la méthode du potentiel paramétrique de M. KLAPISCH et de la méthode empirique de RACAH permet d'interpréter un spectre d'énergie donné et de calculer de nombreuses probabilités de transition dans ce spectre. Les traitements adoptés, sans être trop complexes, tiennent compte du couplage spin-orbite et partiellement des effet dus au mélange de configurations.

Nous résumons les améliorations apportées à la détermination des probabilités de transition dans les spectres de gaz rares et de métalloïdes.

Dans les spectres de gaz rares nous avons montré comment peut être améliorée la détermination de la partie angulaire des fonctions d'onde et ceci sur deux points : d'une part en introduisant systématiquement la correction effective $\alpha L(L+1)$ dans l'interprétation empirique des configurations ; d'autre part en traitant explicitement les interactions de configurations, lorsque celles-ci sont importantes, par l'interprétation empirique de plusieurs configurations quasi-dégénérées. En outre

pour quelques transitions entre configurations bien isolées, nous avons mis en évidence l'amélioration apportée par un traitement au second ordre des forces de raie ; ce traitement tient compte d'une partie des effets dus aux configurations lointaines.

Dans les spectres de métalloïdes, nous avons calculé les probabilités d'émission de plusieurs transitions correspondant à des électrons 3s inactifs, en utilisant les techniques mises au point dans les spectres de gaz rares. Nous avons montré l'influence du couplage intermédiaire et parfois celle du mélange entre configurations quasi-dégénérées, sur les valeurs des probabilités de transition. Nous n'avons jamais réalisé le traitement au second ordre des forces de raie, car aucune donnée expérimentale suffisamment précise ne permet de juger de l'amélioration éventuelle apportée par un tel traitement.

Lorsque la méthode empirique ne permet pas de traiter le mélange entre configurations quasi-dégénérées, ce mélange a été introduit dans les forces de raie des transitions en utilisant les fonctions d'onde totales calculées à partir d'un potentiel paramétrique optimal. Pour les transitions $3s3p^{m+1} \rightarrow 3s^2 3p^m$ des spectres des séquences isoélectroniques de P I et S I , nous avons montré ainsi la grande influence du mélange entre la configuration $3s3p^{m+1}$ et les configurations $3s^2 3p^{m-1} nd$ sur la détermination des probabilités de transition. En effet des phénomènes d'annulation très importants se produisent alors dans l'expression de la force de raie.

Au cours de ce travail, nous avons étudié la validité de la méthode en comparant, aussi souvent que possible, les valeurs théoriques des pro-

babilités de transition ou des durées de vie aux données expérimentales. Cette comparaison permet de mettre en évidence la qualité des divers traitements adoptés : calcul au second ordre des probabilités de transition $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 4s$ de Ar I , détermination en couplage intermédiaire des probabilités de transition $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$ de S II , calcul des durées de vie des niveaux $3s3p^{m+1}$ des métalloïdes de la troisième ligne tenant compte de l'interaction de configurations...

L'imprécision et la dispersion des valeurs expérimentales sont parfois telles qu'il est difficile de tirer des conclusions de la comparaison théorie-expérience. En outre pour de nombreuses transitions on ne dispose d'aucune donnée expérimentale. Enfin la valeur d'une durée de vie d'un niveau est peu sensible au couplage intermédiaire et fournit donc un test médiocre de la qualité des probabilités de transition. Nous avons donc essayé d'estimer la validité de la méthode utilisée d'un point de vue purement théorique.

Nous avons discuté les limitations de notre méthode qui sont essentiellement dues au mélange des configurations. La qualité des forces de raie calculées dépend non seulement de l'importance du mélange angulaire des configurations mais aussi de l'importance relative des valeurs des intégrales radiales de transition. Il est possible cependant de prévoir quelles sont les transitions pour lesquelles notre méthode est le mieux adaptée et de choisir pour chaque transition le traitement le plus approprié pour tenir compte du mélange des configurations.

Nous avons calculé plus de mille probabilités de transition et plus de cent durées de vie dans les spectres de gaz rares et de métalloïdes. Pour un grand nombre de transitions étudiées on ne disposait, avant ce travail, d'aucune donnée soit théorique, soit expérimentale. Nous pensons que l'on peut avoir une certaine confiance dans les valeurs que nous avons calculées et nous espérons que, dans le futur, de nouvelles données expérimentales confirmeront ces valeurs.

Des études complémentaires pourraient être réalisées dans des spectres de gaz rares ou de métalloïdes ; celles-ci semblent particulièrement souhaitables dans certains spectres des séquences isoélectroniques de Si I et Cl I . On pourrait aussi envisager d'étendre le domaine d'utilisation de notre méthode à d'autres types de spectres, par exemple à des spectres d'alcalins ou d'alcalinos-terreux.

Les méthodes semi-empiriques que nous avons employées pour étudier divers spectres d'atomes neutres ou faiblement ionisés ne peuvent pas être utilisées dans les spectres d'atomes fortement ionisés pour lesquels seuls quelques niveaux d'énergie ont été identifiés. La détermination a priori des probabilités de transition de ces spectres pourrait être envisagée en utilisant des potentiels paramétriques du type HFGS.

D'un point de vue plus théorique, il serait intéressant de pouvoir effectuer un traitement plus complet des effets dus aux configurations lointaines. L'étude de la contribution du continuum ou de celle des ordres supérieurs à deux de la théorie des perturbations pourrait être réalisée, mais la méthode perdrait alors en simplicité ce qu'elle gagnerait en précision.

REFERENCES

1 E. W. FOSTER, Repts. Progr. Phys., 27 (1964) 469.

2 A. CORNEY, Adv. in electronics and electron physics, 29 (1970) 115 , Academic Press - New York .

3 B. M. GLENNON and W. L. WIESE, Nat. Bur. Std. Misc. Pub., 278 (1966) - 278 suppl. (1968).

B. M. MILES and W. L. WIESE, Nat. Bur. Std. Special Publ.,320 (1970)

J. R. FUHR and W. L. WIESE, Nat. Bur. Std. Special Publ., 320 suppl. 1 (1971).

4 W. L. WIESE, M. W. SMITH and B. M. GLENNON, Atomic transition probabilities, vol.I, Hydrogen through Neon - NSRDS - NBS 4 Washington, D. C., (1966).

5 W. L. WIESE, M. W. SMITH and B. M. MILES, Atomic transition probabilities, vol. II, Sodium through Calcium - NSRDS - NBS 22 Washington, D. C. (1969).

6 E. U. CONDON and G. H. SHORTLEY, The theory of Atomic Spectra, Cambridge, Univ. Press. (1935).

7 J. LEITES LOPES, Fondements de la physique atomique, Hermann - Paris (1967) p. 231.

8 W. HEITLER, The Quantum Theory of Radiation, Oxford Univ. Press. - London and New York (1944).

9 A. MESSIAH, Mécanique Quantique, Dunod - Paris (1959).

10 R. J. S. CROSSLEY, Adv. in atomic and molecular physics, 5, (1969) 237 - Academic Press - New York.

11 D. LAYZER and R. H. GARSTANG, Ann. Rev. Astron. Astrophys., 6 (1968) 449.

12 A. W. WEISS, Nucl. Inst. Methods, 90 (1970) 121.

13 J. C. SLATER, Phys. Rev., 34 (1929) 1293.

14 J. C. SLATER, Quantum theory of Atomic Structure, Mc Graw-Hill, New York (1960).

15 B. W. SHORE and D. H. MENZEL, Principles of Atomic Spectra, Wiley, New York (1968).

16 B. R. JUDD, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, Mc Graw-Hill (1963).

17 G. RACAH, Physica, 16 (1950) 651.

18 D. H. HARTREE, The Calculation of Atomic Structure, Wiley, New York (1957).

19 C. FROESE, Can. J. Phys., 41 (1963) 1895.

20 C. C. J. ROOTHAAN and P. S. BAGUS, Methods Computat. Phys., 2 (1963) 47.

21 R. S. KNOX, Phys. Rev., 110 (1958) 375.

22 P. S. KELLY, J. Quant. Spectry. Radiative Transfer, 4 (1964) 117.

23 P. S. KELLY, Astrophys. J., 140 (1964) 247.

24 C. FROESE, Astrophys. J., 141 (1965) 1206, 1557.

25 C. FROESE-FISCHER, Astrophys. J., 151 (1968) 759.

26 A. W. WEISS, Phys. Rev., 162 (1967) 71.

27 O. SINANOGLU and I. OKSUZ, Phys. Rev. Letters, 21 (1968) 507, Phys. Rev., 181 (1969) 42, 54.

28 H. P. KELLY, dans Perturbation Theory and its application in Quantum Mechanics, C. H. Wilcox - Wiley (1966)

29 H. P. KELLY, Phys. Rev., 136 (1964) B 896.

30 S. CHANDRASEKHAR, Astrophy. J., 102 (1945) 223.

31 A. F. STARACE, Phys. Rev., A3 (1971) 1242.

32 M. COHEN and R. P. Mc EACHRAN, Chem. Phys. Letters 14 (1972) 201.

33 D. LAYZER, Ann. Phys., 8 (1959) 271.

34 A. L. STEWART, J. Phys., B1 (1968) 1844.

35 A. DALGARNO and A. L. STEWART, Proc. Roy. Soc., A240 (1957) 274, M. COHEN and A. DALGARNO, Proc. Roy. Soc., A275 (1963) 492.

36 M. COHEN and A. DALGARNO, Proc. Roy. Soc., A280 (1964) 258, R. J. S. CROSSLEY and A. DALGARNO, Proc. Roy. Soc., A286 (1965) 510.

37 D. R. BATES and A. DAMGAARD, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A242 (1949) 101.

38 A. BURGESS and M. J. SEATON, Mon. Not. R. Astron. Soc. 120 (1960) 121.

39 P. F. GRUZDEV, Opt. Spectr., 22 (1967) 170.

40 J. C. STEWART and M. ROTENBERG, Phys. Rev., 140 (1965) A1508.

41 B. WARNER, Mon. Not. R. Astron. Soc., 139 (1968) 1

42 M. G. LAWRENCE, Astrophys. J., 147 (1967) 293.

43 E. M. ANDERSON and V. A. ZILITIS, Opt. Spect., 23 (1967) 102.

44 W. EISSNER and H. NUSSBAUMER, J. Phys. B (Atom. Mol. Phys.) 2 (1969) 1028.

45 M. JONES, J. Phys. B (Atom. Mol. Phys.) 3 (1970) 1571.

46 H. NUSSBAUMER, Mon. Not. R. Astron. Soc. 145 (1969) 141,
Astrophy. J., 170 (1971) 93.

47 M. KLAPISCH, Thèse Paris (1969).

48 E. KOENIG, Thèse de 3ème cycle, Paris (1970).

49 S. FENEUILLE, M. KLAPISCH, E. KOENIG and S. LIBERMAN,
Physica, 48 (1970) 571.

50 E. KOENIG, Phys. Letters, 34A (1971) 284.

51 R. E. TREES, Phys. Rev., 84 (1951) 1089.
G. RACAH, Phys. Rev., 85 (1952) 381.

52 S. FENEUILLE, J. Physique, 28 (1967) 497, J. Physique, 30 (1969)C1-31.

53 B. R. JUDD, Second Quantization and Atomic Spectroscopy, The
Johns Hopkins Press, Baltimore (1967).

54 J. P. GRANDIN - Sections efficaces de destruction de l'alignement
des niveaux 2p de l'atome d'argon par collision contre des
atomes d'hélium, de néon, d'argon et de krypton dans l'état
fondamental - à paraître dans J. Physique.

55 R. VETTER - Quantitative interpretation of broadenings and shifts
in the 3,36 μ Xenon line by use of a Van der Waals potential.
à paraître dans J. Phys. B (Atom. Mol. Phys.)

56 M. KLAPISCH, Comput. Phys. Com. 2 (1971) 239.

57 Y. BORDARIER, Thèse de Doctorat, Orsay (1970) - Programme SUPRAC
d'établissement automatique des formules des éléments de
matrice.
A. CARLIER et Y. BORDARIER, Programme AGENAC, Calcul des formules
suivant l'algèbre de RACAH - Brochure en préparation -
Laboratoire AIME COTTON.

Y. BORDARIER, Programme ASSAC d'assemblage et de gestion des configurations - Brochure disponible - Laboratoire AIME COTTON.

Y. BORDARIER et P. DAGOURY, Programme DIAGAC, Diagonalisation et calcul des dérivées des énergies et des facteurs de Landé, Brochure disponible - Laboratoire AIME COTTON.

Y. BORDARIER, Programme GRAMAC, Optimisation des paramètres par moindres carrés - Brochure en préparation - Laboratoire AIME COTTON.

58 S. LIBERMAN, J. Physique, 30 (1969) 53.

59 C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Std. Circ 467 (1949).

60 R. I. SEMENOV, Opt. Spectr., 19 (1965) 552.

61 J. B. SHUMAKER, Jr and C. H. POPENOE, J. Opt. Soc. Am. 57 (1967) 8.

62 D. A. LANDMAN, Phys. Rev., 173 (1968) 33.

63 J. P. GRANDIN, D. LECLER and J. MARGERIE, Comptes Rendus 272 (1971) 929.

64 F. Ya. VEROLAINEN and A. L. OSHEROVITCH, Opt. Spectr. 25 (1968) 258.

65 J. Z. KLOSE, J. Opt. Soc. Am., 57 (1967) 1242.

66 R. A. NODWELL, J. MEYER and T. JACOBSON, J. Quant. Spectry. Radiative Transfer, 10 (1970) 335.

67 M. H. MILLER, R. A. ROIG and R. D. BENGSTON, J. Opt. Soc. Am. 62, (1972) 1027.

68 A. PERY-THORNE and J. E. CHAMBERLAIN, Proc. Phys. Soc., 82 (1963)133.

69 A. L. OSHEROVITCH and Ya. VEROLAINEN, Vestnik Leningrad Univ. Fiz. i Khim, 22 (1967) 140.

70 R. DOBRIN and D. LANDMAN, Bull. Am. Phys. Soc., 16 (1971) 106.

71 Ya. VEROLAINEN and A. L. OSHEROVITCH, Opt. Spectr. 27 (1969) 14.

72 L. ALLEN, D. G. JONES and J. SCHOFIELD, J. Opt. Soc. Am. 59 (1969) 842.

73 X. HUSSON and J. MARGERIE, Optics Communications, 5 (1972) 139.

74 M. TSUKAKOSHI and K. SHIMODA, J. Phys. Soc. Japan, 26 (1969) 758.

75 G. M. LAWRENCE, Astrophys. J., 148 (1967) 261.

76 C. B. SAVAGE and G. M. LAWRENCE, Astrophys. J., 146 (1966) 940.

77 R. S. KNOX and D. J. OLECHNA, J. Chem. Phys., 47 (1967) 5226.

78 P. F. GRUZDEV, Opt. Spectr., 27 (1969) 479.

79 G. M. LAWRENCE, Communication personnelle

80 A. E. LIVINGSTON, O. J. G. IRWIN and E. H. PINNINGTON, J. Opt. Soc. Am., 62 (1972) 1303.

81 D. J. G. IRWIN, A. E. LIVINGSTON and J. A. KERNAHAN, à paraître dans "Proceedings of the third International Conference on Bean-Foil Spectroscopy" - Tucson (1972).

82 T. ANDERSEN, O. H. MADSEN and G. SORENSEN, à paraître (communication personnelle).

83 P. W. MURPHY, J. Opt. Soc. Am., 58 (1968) 1200.

84 M. H. MILLER, Thesis Maryland (1968) - communication personnelle.

85 J. M. BRIDGES and W. L. WIESE, Phys. Rev., 159 (1967) 31.

86 G. M. LAWRENCE, Phys. Rev., 175 (1968) 40.

87 D. MULLER, Z. Natursforsch, 23A (1968) 1707.

ANNEXE n° I

RESULTS OF THE PARAMETRIC POTENTIAL METHOD APPLIED TO RARE GASES

BY M. AYMAR, M. CRANCE AND M. KAPISCH

Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S. II, 91, Orsay, France

Résumé. — On rappelle d'abord les fondements de la méthode du potentiel paramétrique. Celle-ci consiste à représenter par une fonction analytique, dépendant de quelques paramètres, le potentiel central introduit par Slater ; elle peut être ainsi optimisée pour satisfaire certains critères de qualité.

On a utilisé un critère spectroscopique — minimisation de l'écart quadratique moyen (e. q. m.) entre calcul et expérience — pour les gaz rares neutres Ne I à Rn I, et pour la séquence isoélectronique Ne I à V XIV. Après introduction de corrections relativistes et d'interactions de configuration, les e. q. m. sont inférieurs à 500 cm^{-1}, pour des spectres calculés d'environ 100 000 cm^{-1}. En ce qui concerne la séquence isoélectronique, nous sommes en mesure d'intervertir les noms attribués aux niveaux $2\,p^5\,3\,d\ {}^1P_1$ et $2\,p^5\,3\,d\ {}^3D_1$.

Un critère variationnel — minimisation de l'énergie du fondamental au premier ordre — donne des résultats très proches de ceux de Hartree-Fock, et peut servir de point de départ pratique pour des calculs de perturbations.

Abstract. — A summary of the parametric potential method is presented : the central potential introduced by Slater is expressed as an analytical function of some parameters, which can be optimalized according to several quality criteria. A spectroscopic criterion — where the r. m. s. deviation between theory and experiment is minimalized — was applied to rare gases Ne I through Rn I, and to the isoelectronic sequence Ne I to V XIV. Once relativistic corrections are introduced, as well as configuration mixing, r. m. s. ΔE are smaller than 500 cm^{-1}, for computed spectra of c. a. 100,000 cm^{-1}. As for the isoelectronic sequence, we were able to interchange names ascribed to levels $2\,p^5\,3\,d\ {}^1P_1$ and $2\,p^5\,3\,d\ {}^3D_1$.

A variational criterion — minimalization of ground state first order energy — yields results very near those of Hartree-Fock, and is useful as a starting point for perturbation studies.

I. Introduction. — Rare gases, beyond their intrinsic spectroscopic interest, lie at the limits of the ranges of the two prominent methods of studying atoms, namely Hartree-Fock and parametric methods. This stems out from the fact that, on one hand their spectral structure is far from the Russel-Saunders coupling scheme, and on the other hand, configuration mixing, associated with relatively small number of levels per configuration, makes the number of involved radial integrals greater than the total number of levels under study.

These circumstances make rare gases a good case for the parametric potential method [1], [2]. This study was made in view of evaluation of transition probabilities, the results of which are reported elsewhere [3], [4], [5]. The present work is a summary of the parametric potential method, and a report of some results covering spectra of the neutral rare gases : Ne I through Rn I, and of the isoelectronic sequence : Ne I through V XIV.

II. Theory of the parametric potentiel method. — 1. GENERALITIES. — This method finds its background in Perturbation Theory, applied to isolated atoms by virtue of Slater's central field hypothesis [6]. Thus, let us write the Hamiltonian for an N-electrons atom, in atomic units, as :

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N} \xi(r_i)\, \mathbf{s}_i\, \mathbf{l}_i \,.$$

To ensure separation of angular and radial coordinates of each electron, a spherically symetric central field is introduced, splitting the Hamiltonian into three parts

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + U(r_i) \right)$$

$$H_1 = \sum_{i=1}^{N} \left(-U(r_i) - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j}^{N} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$H_2 = \sum_{i=1}^{N} \xi(r_i)\, \mathbf{s}_i\, \mathbf{l}_i \,.$$

The Spin-orbit term has been taken apart to avoid difficulties in the convergence of the well known perturbation expansions [see ref. 1] :

$$\Psi = \sum_{p=0}^{\infty} \psi^{(p)} \qquad E = \sum_{p=0}^{\infty} e^{(p)} \,.$$

If $U(r_i)$ satisfies some general conditions, then the series converge, and, as their limits are the exact solutions of Schrödinger Equation

$$H\Psi = E\Psi$$

these do not depend upon a particular form of $U(r_i)$. Thus, this form appears to be arbitrary.

However, it is also clear that successive corrections $e^{(p)}$ and $\psi^{(p)}$ are defined recursively, thus depending upon $e^{(o)}$ and $\psi^{(o)}$, which obviously rely heavily upon the function $U(r_i)$.

Having in mind that for most atoms, it is nearly impossible to reach anything beyond third order, we conclude that, practically, computed energies and wavefunctions may vary according to the function $U(r_i)$.

This, in turn, implies that if we are able to define optimal approximate wavefunctions according to some *quality criterion*, then, an optimal central field may be defined. The apparently free character of the choice of $U(r)$ has been thus reduced to the choice of a quality criterion for wavefunctions.

2. Quality criteria for wavefunctions. — A quality criterion is a way of judging that a given approximation is sufficiently near to the exact solution, which may be unknown. Quantitatively, this may be formulated by the statement that a quality criterion corresponds to a choice of definition of a distance in the space of wavefunctions. This will be made clear by the example of variational principle, which may be written as follows :

Let $\mathfrak{L}^2(\mathbb{R}_{3N})$ be the Hilbert Space of square integrable twice differentiable functions of $3N$ real variables, in which lies the exact solution Ψ of Schrödinger Equation, and G a subspace of it, of trial wavefunctions φ, not containing Ψ. (If Ψ was in G, this would mean that Schrödinger Equation is solvable.)

Now, define a functional

$$E(\varphi) = \frac{< \varphi \mid H \mid \varphi >}{< \varphi \mid \varphi >}$$

which is minimum when $\varphi = \Psi$.

Then, obviously, the best approximation is φ_0 such that :

$$\left| E(\varphi_0) - E(\Psi) \right| < \left| E(\varphi) - E(\Psi) \right|, \quad \forall \varphi \neq \varphi_0 \in G .$$

It is readily verified that $\left| E(\varphi) - E(\Psi) \right|$ is a distance in $\mathfrak{L}^2$ [(1), (7)], and that such distances may be defined with any functional T in place of E. The case of

$$T(\varphi) = \frac{< \varphi \mid A \mid \varphi >}{< \varphi \mid \varphi >}$$

where A is an observable, being especially interesting. More precisely, as $E(\varphi)$, being non linear, may assume the same value for several distinct (i. e. not proportional) φ, the distance above mentioned concerns a space of equivalence classes on $\mathfrak{L}^2(\mathbb{R}_{3N})$. Generally speaking, any functional T decomposes $\mathfrak{L}^2(\mathbb{R}_{3N})$ in a specific set S_T of equivalence classes. Hence, there is a great interest in studying *several* non-equivalent quality criteria. The importance of this remark stems out from the well known fact that two trial functions giving identical numerical total energy (e. g. with seven digits) may yield very different hyperfine structure contributions (e. g. of opposite sign) [8].

3. Extension to potentials. — As naturally as one chooses a trial set of wavefunctions in a variational method, we have to choose a trial set of potential functions, if we wish to optimalize $U(r_i)$. For the sake of simplicity of complex spectra computation, and application of Perturbation Theory, we shall choose $U(r_i)$ to remain identical for all individual, occupied or excited, wavefunctions within a given spectrum, and, moreover, we shall represent this function by an analytical formula depending upon a set of parameters $(\alpha_1, ..., \alpha_N)$; so let us write :

$$U(r_i) = U(\alpha_1, ..., \alpha_N) = U(\alpha, r)$$

with any one value for the set of parameters (α), we are able to compute many excited states wavefunctions. It is then convenient to apply quality criteria to a small set of well-choosen wavefunctions of interest, which we shall call a « test-class ». Distances may be defined in the space of test classes, which are finite sequences of wavefunctions.

We are now able to define precisely optimal central fields :

— Let $\rho(\varphi, \Psi)$ be a given distance in $\mathfrak{L}^2(\mathbb{R}_{3N})$, and

$$\mathcal{E}_n^{(p)}(\alpha) = \{ \varphi_1^{(p)}(\alpha), \varphi_2^{(p)}(\alpha), ..., \varphi_n^{(p)}(\alpha) \}$$

a sequence of n wavefunctions computed up to order p with a given potential $U(\alpha, r)$.

— Now define a distance in the space of test classes as :

$$D_m(\mathcal{E}_n^{(p)}(\alpha), \mathcal{E}_n^{(p')}(\alpha')) = \left[\sum_i \rho_i(\varphi_i^{(p)}(\alpha), \varphi_i^{(p')}(\alpha'))^m \right]^{1/m}$$

(m is a strictly positive integer).

Then we can say that $U(\alpha_0, r)$ is optimal for a given test class and a given quality criterion if

$$D_m(\mathcal{E}_n^{(p)}(\alpha_0), \mathcal{E}_n^{(\infty)}) < D_m(\mathcal{E}_n^{(p)}(\alpha), \mathcal{E}_n^{\infty}) \quad \forall (\alpha) \neq (\alpha_0)$$

where $\mathcal{E}_n^{(\infty)}$ is the corresponding test class of exact solutions. In ref. [1] several such quality criteria are studied, and it is shown that trying to optimalize $U(\alpha, r)$ by arguments that cannot be related to such distances actually leads to bad results (i. e. trying to minimize $< H_1 >$). Some suggestions were also made about computation of lower bounds to energies and so on. However, in the present work, we use only two quality criteria :

a) a variational criterion, called HFGS (Hartree-Fock Generalized to a Spectrum), where the elementary distance $\rho(\varphi, \Psi)$ is the one of the variationnal principle stated above. For a test class, the optimal potential is the one that minimizes, in the mean,

first order energies, which we shall describe by a function $S(\alpha)$:

$$S(\alpha) = \frac{1}{n} \sum_{i}^{n} E_i^{(1)}(\alpha) .$$

b) a spectroscopic criterion, where experimental energy levels are used. It must be recalled that total atomic energies are usually not known, but only energy differences between levels. Hence, we define a new distance in the following way : Let us shift all the individual distances by some constant quantity, so that

$$\rho_s(\varphi_i(\alpha), \Psi_i(\alpha')) = \rho(\varphi_i(\alpha), \Psi_i(\alpha')) + | c(\alpha) - c(\alpha') |$$

where $c(\alpha)$ and $c(\alpha')$ are constant, in one to one correspondance with each test class. It is then clear that all the properties of distances are preserved, since ρ_s goes to zero as ρ does. In the particular case of spectroscopic criterion, we choose $c(\alpha)$ to be the mean value of total energies of a test class. We can, then, define an optimal potential as minimizing the function :

$$S(\alpha) = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} | E_i^{(1)}(\alpha) - c(\alpha) - (E_i^{\exp} - c^{\exp}) |^2 \right]^{1/2}$$

where only differences of energies come in, the mean value of computed total energies being shifted to be equal to the mean value of experimental energy levels.

This quality criterion is not less theoretical than the preceeding. It only assumes that experimental energy levels are exact eigenvalues of Schrödinger equation, and in that case, the vanishing of $S(\alpha)$ indeed implies convergence of the test class towards corresponding test class of exact eigenfunctions of Schrödinger equation.

4. Computational Algorithm. — We have seen that optimal $U(\alpha, r)$ within some trial set can be obtained by searching for the minimum of a function $S(\alpha)$ of the set of parameters (α). Let us summarize the algorithm as follows : choose a quality criterion, a test class and trial set for potentials (i. e. an analytical formula, see § 5).

Then, estimate an initial set (α^0) of the parameters ; there is now an iterative computation, of which the step number k is described below :

→1. Compute numerically $U(\alpha^k, r)$.
2. Solve the radial differential equations numerically for $R_{nl}(r)$.
3. Compute the necessary integrals F^k, G^k, R^k, ξ_{nl}, etc...
4. Compute $S(\alpha^k)$ (if necessary diagonalize matrices, etc...)
5. If this value is a minimum go to step 8. >——
6. If not, then evaluate an increment $\Delta\alpha^k$ lowering $S(\alpha)$.
<7. Do $\alpha^{k+1} = \alpha^k + \Delta\alpha^k$ and go to 1.
8. $U(\alpha^k, r)$ is optimal ; stop computation. ←——

For the step number 6, we used the algorithm of Nelder and Mead [9], by the non linear simplex method, which does not require derivatives of the function $S(\alpha)$. This enables us to use the same computer code to optimalize $U(\alpha, r)$, either according to total energies, or according to r. m. s. deviation.

5. Analytical Formula. — We must now describe the analytical formula used to represent $U(\alpha, r)$. In previous trials with simple formulae [1, 2] it appeared that a potential corresponding to charge density not reproducing shell structure would not give good results on medium or heavy atoms. The simplest way of achieving this feature is to represent (of course only for purpose of potential's parametrization) closed shells charge density by nodeless Slater type functions :

$$R_{nl}(r) = l^{+1} \, e^{-\alpha_n r/2}$$

As a consequence [1], the potential for outer electrons can be described by :

$$U(\alpha, r) =$$

$$= -\frac{1}{r} \left[\sum_j q_j \, g(\alpha_j, L_j, r) + \sum_k q_k f(\alpha_k, l_k, r) + I \right]$$

where :

— The first sum represents the screening effect to nuclear charge of complete closed n-shells, and the second sum the effect of incomplete shells. I is the degree of ionization plus one.

— q_k or q_j is a number of electrons occupying a closed or non closed shell.

— l_k is the orbital quantum number of the non closed-shells.

— L_j is the maximum l-number of the closed n-shells.

$$f(\alpha_k, l_k, r) = e^{-\alpha_k r} \sum_{t=0}^{2l_k+1} \left(1 - \frac{t}{2 l_k + 2} \right) \frac{(\alpha_k r)^t}{t!}$$

$$g(\alpha_j, L_j, r) = \sum_{l=0}^{L_j} \frac{(4 l + r) f(\alpha_l^j, l, r)}{2(L_j + 1)^2}$$

here

$$\alpha_l^j = \frac{\alpha_0^j (l + 1)}{1 - 0.03 \, l(l + 1)} .$$

With this formula, there is a normalization condition to the potential :

$$\sum_j q_j + \sum_k q_k + I = Z .$$

So that

$$U(\alpha, r)|_{r \to 0} = -\frac{Z}{r}$$

$$U(\alpha, r)|_{r \to \infty} = -\frac{I}{r} .$$

6. Computer programme. — The programme used is described elsewhere [10]. It is now in standard FORTRAN IV, and is able to work on any 64 K words memory computer. One noticeable feature of this programme, is that it contains a subroutine which automatically gives names to eigenvalues of diagonalized matrices. It is known that this work is usually done by hand, and this prevents iterative optimalization in parametric fitting.

We proceed by comparing the array of squared coefficients of eigenvectors to some value τ, which is initially set at 0.5. Then a reorganization of lines or columns puts coefficients greater than τ on the diagonal. τ is then lowered step by step, each time followed by a reorganization of eigenvectors which have not already been moved. This continues till τ reaches some value τ_{min} fixed by the user. At each step, il several coefficients greater than τ are on one line or column, then steps are made finer, to try to separate the values, till a limit δ, fixed by the user, is reached.

If the limits τ_{min} or δ are reached, the unnamed eigenvalues are taken out from optimalization process. Thus the user keeps the control of the algorithm.

III. **Results.** — A. Spectroscopic Criterion. a. Pure first order : First of all, computations with Spectroscopic criterion were performed on neutral Rare Gases, choosing as test class some 20 lowest levels, which were the only ones in each configuration with same J-value.

(E. g. $p^5\ s\ ^3P_2$, $p^5\ p'\ ^3D_3$, $p^5\ d\ ^3F_4$, etc...) Thus, their energy is independant of the coupling scheme. The total range of computed energies goes from 170,000 cm^{-1} (Ne) to 86,000 cm^{-1} (Rn). It is seen on figure 1 that the fit on Neon is much better than on other atoms.

1. — The relatively smooth character of the upper curve in figure 1 prompted us to look for an explanation, and if possible, to get better. As, in ref. [1], we showed that a considerable gain of fit could be obtained on heavy Alkalis by refining the formula for $U(\alpha, r)$, we first thought that our formula was still not enough refined for heavy atoms.

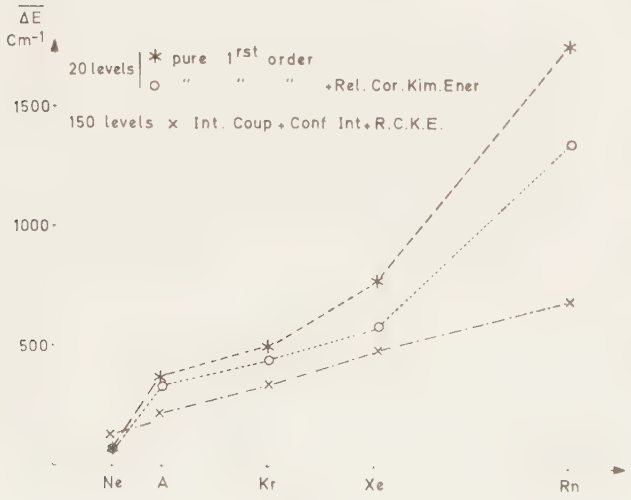


Fig. 1.

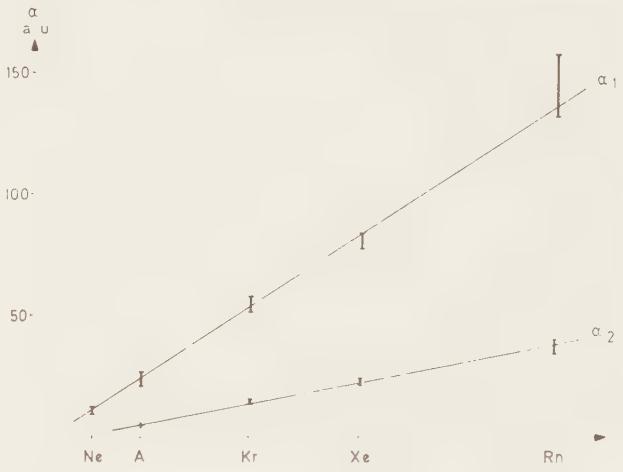


Fig. 2.

However, a plot of the first two parameters (Fig. 2) α_1, and α_2 referring to effect of shells $1s^2$ and $2s^2\ 2p^6$ shows the great consistency of the parameters. Actually, they have the signifiance of effective Z in the charge density for closed shells, and it is rewarding that they appear to be linear functions of actual Z. The same behavior is exhibited by other parameters. In figure 2, the vertical bars shown indicate the variation of the parameters for different quality criteria, or different test classes (e. g. with or without relativistic corrections, etc...). They do not show the sensitivity of r. m. s. $\overline{\Delta E}$ with respect to changes in the parameters. These uncertainties are usually less than 1 %, for a variation of $\overline{\Delta E}$ of 1 %.

2. — Anyway, to test the formula $U(\alpha, r)$, we computed with the same criterion, the isoelectronic sequence of Neon I, through Vanadium XIV. The resulting ΔE is shown in figure 3 (upper curves).

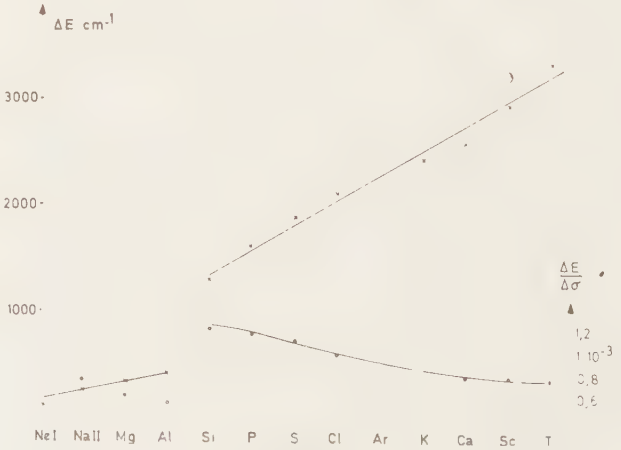


Fig. 3.

The discontinuity between Al IV and Si V corresponds to a change in test class, only resonnance levels being known for Si V and up. It is seen that still Neon is a specially good case. However, a detailed analysis shows that 17 levels entered the fit in this case, while only 8 to 6 in the other cases, owing to the lack of data. But most of levels coming in for Neon are highly excited states, where wavefunctions are nearly hydrogenic, and for these, difference between theory and experiment is rather small. So, without changing anything, we computed the r. m. s. ΔE with only 8 levels, homologous to those known in Na II, and ΔE went up from 62 to 98 cm^{-1}. All this shows in fact the sensitivity of ΔE and $U(\alpha, r)$ to the test class. Paradoxically, in this case, the extension of the test class reduces ΔE. This is why in the first part of this work we defined test classes by well choosen set of energies.

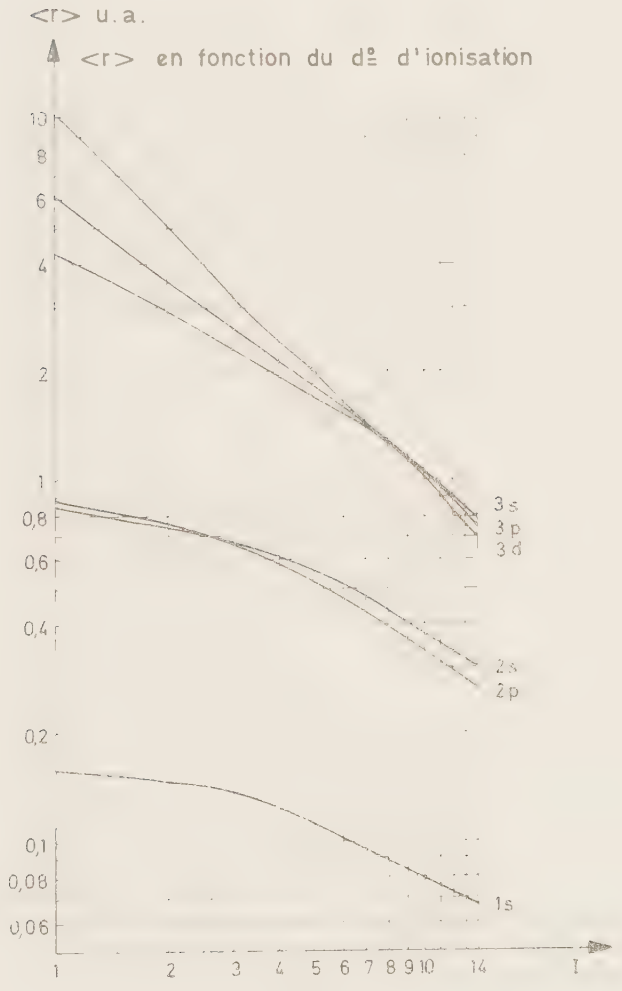


FIG. 4

It must be noticed, that although ΔE goes up with Z in figure 3 the ratio of ΔE to the range of the spectrum decreases (lower curves) and eventually tends towards a constant value. We wondered if this fact could also be explained by the asymptotically hydrogenic character of highly ionized atoms. To make things clear, we plot, on figure 4 the value of $< r >$ for some wavefunctions. Let us recall that for hydrogenic wavefunctions, this amounts to :

$$< r >_{nl} = \frac{3\,n^2 - l(l+1)}{2\,Z}.$$

It is seen that it is only at high stages of ionization that $< r >_{nl}$ come in hydrogenic order, and even then, although being inversely proportional to Z, their ratio is not purely hydrogenic. As a conclusion, this argument of hydrogenic character must be handled with some care.

b. Relativistic corrections to kinetic energies. — The fact that ΔE grows rapidly with Z (Fig. 1) may be ascribed to some relativistic effects. To test this possibility, relativistic corrections to kinetic energies were programmed. This was done, following Condon and Shortley (11), by first order perturbation theory. The contact term was also computed, since, for s electrons it is of the same order of magnitude as the p^4 term. These corrections had no influence on ΔE for the isoelectronic sequence (about 1 %), although the optimal parameters were slightly different.

On the other hand, it is quite clear from figure 1, that ΔE is smaller from Kr to Rn. This examplifies our claim that, unlike the classical parametric method, the parametric potential enables one to distinguish effects having the same angular dependance (here a shift of a configuration as a whole).

c. Intermediate coupling and configuration interactions. — Having still quite a large ΔE for heavy atoms with relativistic corrections, the obvious effects to study were intermediate coupling and configuration interactions. As a great deal of levels could not be computed in pure coupling, these were, at that stage, brought in the computation. That is why we have here (lower curve, Fig. 1) 150 levels instead of 20. As one sees, ΔE becomes noticeably smaller. Notice that the potential was optimalized again with all these levels in the test class, but finally the parameters changed by c.a 5 %.

The lowering of ΔE has two main reasons :

1. — For levels computed in intermediate coupling, the fit is as good as for pure levels, especially for excited configurations. As these levels are many, there is an averaging effect on ΔE.

2. — Taking into account configuration mixing greatly improves the fitting, especially for s-d interactions, which grow larger with increasing Z. In particular, this explains the Radon case, where all known p^5 d configurations lie *inside* the first p^5 s. Thus, the quasi degeneracy effects (i. e. mixing with near configurations) can be easily taken into account.

This is not true for interactions with high-lying configurations. For instance, for the $J = 0$ levels of p^5 p′ and $J = 1$ of p^5 d or of the lowest p^5 s, the fit remains poor. But these levels are precisely those where there is a large contribution of exchange G^k integral. In table I, a comparison is made between computed integrals and parametrized values. Notice that with these parametric values, the r. m. s. ΔE is smaller than 100 cm^{-1} [3], [15].

TABLE I

Ratio of computed to parametric values of Slater integrals (Spectroscopic criterion)

	Ne	A	Kr	Xe
$F^2(np, (n+1)p)$	.96	1.11	1.17	1.21
$G^0(np, (n+1)p)$	1.9	1.72	1.66	1.78
$G^1(np, (n+1)s)$	1.28	1.30	1.26	1.30
ζnp	.99	1.05	.95	.87

It is seen that spin-orbit and F^k integrals are quite near the parametric values. This means that these parameters have an « effective » part which is rather small. But this is not true for G^k integrals. E. Kœnig [3] showed that this can be explained, at least qualitatively, by the sum of interactions with 2 p^5 np, with a probable large contribution from continuum states (for Neon). In other words, it is the lack of self-consistency that makes exchange integrals so large, for, if these integrals were included in radial integro-differential equations (as in the Hartree-Fock method), this would give an inhomogeneous term perturbing largely the wavefunctions. This phenomenon was already noticed by Hartree [12], and more recently [13], on Alkaline-Earths.

Thus, the parametric potential method shows evidence for the great importance of these effects, which we may call : « radial second order effects ».

d. LEVELS IN 2 p^5 3 d CONFIGURATIONS OF ISOELECTRONIC SEQUENCE. — Nevertheless, the ratio of empirical to computed values of these integrals is not larger than 2. This fact enables us to interchange the names of $2p^5$ 3d ^3D and $^1P_1$ for ionized atoms.

In fact, « the experimental order » is given by Söderqvist [14] as $^3P_1$, $^1P_1$, $^3D_1$. It is based on the example of Neon, and on line strengths of transitions to 2 p^5 3 p. But, as the latter is far from L. S. coupling the analysis of Söderqvist is questionnable. Actually, a theoretical investigation of line strength was made, showing that the ratio of intensities observed would be better explained by interchanging $^3D_1$ and $^1P_1$.

The first argument, analogy with Neon Spectrum, was also analysed. It is readily shown that the difference of energies is

$$E(^3D) - E(^1P) = \frac{2}{5} F^2(pd) - \frac{4}{3} G^1(pd) .$$

Here, spin orbit coupling has been neglected. Indeed, it is much smaller than electrostatic interactions, as can be seen from the purity of L. S. coupling in this case (Fig. 5). The order of these levels thus depends solely on the ratio F^2/G^1, the critical value being $F^2/G_1 = 10/3$. Now, assuming the experimental order of Söderqvist, and values of F^2, to be correct would lead to a ratio of computed to parametrized G^1 greater than 4 for Mg III, which is much larger than in other neutral atoms. But reversing this order would lead to a ratio of 1.2, which is coherent with table I. In fact the r. m. s. ΔE would be three times larger if we would have kept the order of Söderqvist.

FIG. 5.

The fact that, in the case of Neon $^3D_1$ lies above $^1P_1$ is easily explained by figure 6, where it is seen that the computed ratio of F^2/G^1 is very much larger than 10/3 only for Neon. Moreover, this ratio goes smoothly to the hydrogenic value which is 0.993 4.

As a by-product, it may be noticed that on figure 5 appears the same phenomenon as was noticed by R. Cowan [16], namely the fact that LS coupling is a good approximation for several members of the series.

B. AB INITIO COMPUTATIONS. — These were done to compare with previous results, to be able to appreciate predictions in case of unknown spectra. At first, some

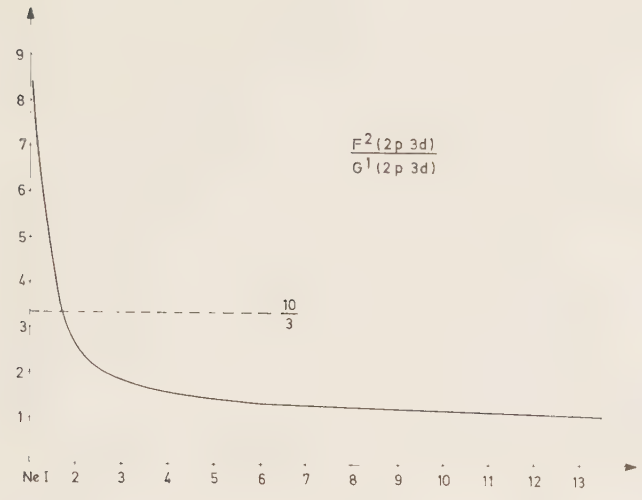


FIG. 6.

computations were made using the same test classes as for spectroscopic criterion. These gave the results that, comparing to experiment, all the excited levels were too low, by a nearly constant quantity of about 15,000 cm^{-1} to 60,000 cm^{-1}. This was explained by the fact that this test class gave too large a weight to excited levels, thereby yielding a ground state which was not at its minimum.

Then, computations were made, where the test class was reduced to the only ground state. This gave better results, where excited states are slightly too high, by about 3,000 cm^{-1}, for neutral atoms.

In table III, total energies of ground states are compared with Hartree-Fock values, obtained by C. Froese-Fisher. The striking feature is that the difference of the two entries is roughly constant, and relatively small, considering the non self consistent character of the parametric potential. Another interesting feature of this kind of potentials is the comparison of computed integrals to the one obtained by the parametric method (Table II).

It is seen, thus, that these computations are quite useful to predict positions of configurations, or to obtain a value for Slater integrals.

TABLE II

Ratio of computed to parametric values of Slater integrals (Ab initio criterion)

	Ne	A	Kr	Xe
$F^2(np, (n+1)p)$	.94	1.10	1.28	1.31
$G^0(np, (n+1)p)$	1.74	1.63	1.69	1.78
$G^1(np, (n+1)s)$	1.26	1.26	1.36	1.38
ζnp	1.18	1.14	1.05	.97

IV. **Conclusion.** — In this work, we described theoretically a new method of computing wavefunctions and studying spectra, and we reported results obtained on rare gases.

Great sensitivity of results with respect to choosen test class (i. e. set of levels on which potential is optimalized) is shown, both for spectroscopic and ab initio criteria. This prooves that the formula describing the potential is sufficiently flexible and reliable. About the use of spectroscopic criterion to interpret spectra, we must say that the r. m. s. $\overline{\Delta E}$ is much larger with this method than with the usual parametric method. This is probably due to radial second order effects. Thus, it is still impossible to predict energies of unknown levels with sufficient accuracy (< 500 cm^{-1}) and specially when G^k integrals are involved.

However, this statement is unfair, since, on one hand the study of isoelectronic sequence of Ne is impossible with the classical method (due to lack of data) but we were able to interchange names of known levels, and on the other hand, this method has to tackle with energies of different configurations. Besides that, this very fact of poorer fit gives a valuable information about the effective part of Slater integrals considered as parameters.

Thus, as it stands the method of parametric potential is useful in studying some perturbation effects, permitting separation of different effects having same angular dependance. Nevertheless, the project of including radial second order corrections in the optimization is being studied.

TABLE III

Total energies of ground states (a. u.)

	Ne	A	Kr	Xe	Rn
Parametric Potential	− 128.421	− 526.776 7	− 2,751.917	− 7,232.042 5	− 21,866.61
Hartree-Fock..	− 128.547	− 526.818 5	− 2,752.057	− 7,232.150	− 21,866.79
ΔE	0.126	0.031 8	0.140	0.108	0.18

References

[1] KLAPISCH (M.), Thèse, Orsay 1969.

[2] KLAPISCH (M.), *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1967, **265**, 914.

[3] KŒNIG (E.), thèse de 3e Cycle, Orsay 1970.

[4] FENEUILLE (S.), KLAPISCH (M.), KŒNIG (E.), LIBERMAN (S.), *Physica*, 1970, **48**, 571.

[5] AYMAR (M.), FENEUILLE (S.), KLAPISCH (M.), 2nd International Conference on Beam Foil Spectroscopy, Lysekil (Sweden), 1970.

[6] SLATER (J. C.), *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 1293.

[7] LIUSTERNIK (L.), SOBOLEV (V.), *Elements of functional Analysis* Ungar, New York, 1961.

[8] NESBET (R. K.), in *Hyperfine Structure of Atoms and Molecules*, Colloque C. N. R. S., 1966, **164**, 85. and BESSIS (N.), AMBRY (C.), same ref. p. 94.

[9] NELDER (J. A.), MEAD (R.), *Computer Journal*, 1965, **7**, 308.

[10] KLAPISCH (M.), to be published in Computer Physics Communications.

[11] CONDON (E. U.), SHORTLEY (G.), *Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press 1963.

[12] HARTREE (D. R.) and HARTREE (W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **154**, 588.

[13] KLAPISCH (M.), same as (8), p. 227.

[14] SÖDERQVIST (J.), *Nova Acta Reg. Soc. Sci.* Uppsala, 1934, **9**, 1.

[15] LIBERMANN (S.), J. Physique, 1969, **30**, 53.

[16] COWAN (R. D.), Atomic Spectroscopy Symposium, Washington D. C. 1967.

[17] FROESE-FISHER (C.), Hartree-Fock Parameters for atoms He to Rn (Unpublished).

ANNEXE n° II

NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS 90 (1970) 137–143; © NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO.

THEORETICAL TRANSITION PROBABILITIES AND LIFETIMES IN NOBLE GAS SPECTRA

M. AYMAR, S. FENEUILLE* and M. KLAPISCH

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Orsay, Essonne, France

Starting from a previous theoretical study on some Ne I transitions, we investigate the problem of the calculation of transition probabilities and lifetimes in noble gas spectra. For transition probabilities, the general procedure is the following: a) least squares fit (including some effective operators) of energy levels for obtaining the angular part of wave functions, b) calculation of the radial part of the wave functions by means of a parametrized potential, c) partial evaluation of the second order effects on transition probabilities with the use of the effective operator formalism. When the comparison is possible, the agreement between calculated and observed transition probabilities is rather good in view of the precision and the scatter of experimental data. However, the accuracy of the theoretical results, estimated by means of an hypervirial theorem, reduces very quickly from Ne I to Xe I and is very poor for low frequency transitions connecting highly excited levels. Consequently, for evaluating lifetimes, it is generally sufficient to use a very simple method which avoids most of intermediate coupling calculations.

1. Introduction

In previous work[1,2]), we have shown, for the particular case of $2p^5 3p \rightarrow 2p^5 3s$ Ne I transitions, how the advance made recently in the theory of atomic spectra can be used for calculating transition probabilities and lifetimes in simple spectra. The main theoretical improvements were: a) introduction of effective operators in the least squares fit procedure of energy levels, b) calculation of the radial part of wave functions by means of a parametrized central potential, c) evaluation of the second order effects on transition probabilities with the use of the effective operator formalism. All the corrections appeared to be significant and the agreement between calculated and observed transition probabilities and lifetimes was as good as possible in view of the precision and the scatter of the experimental data. Obviously, Ne I transitions and particularly those connecting not highly excited configurations such as $2p^5 3p$ or $2p^5 3s$ were particularly favourable for obtaining very accurate theoretical results. It was clear that the conclusions given above would not be true necessarily for heavier elements and transitions connecting highly excited levels. The object of this contribution is to investigate the extension of this problem to these areas: for that, we determine by means of the same technique as in Ne I, a number of transition probabilities and lifetimes in Ar I, Kr I and Xe I, particularly those for which experimental data[3]) are available. We compare the results with observed values and we try to evaluate their accuracy.

We recall first the fundamental points of the methods used and we describe the intermediate results that we need for calculating transition probabilities. Then, the final results are reported and when possible, comparison is made with experimental data. Finally the accuracy of our theoretical values is estimated by using essentially an hypervirial theorem. It appears that with the method used, the precision is reduced very quickly from Ne I to Xe I and it is very poor for low-frequency transitions connecting highly excited levels. Under these conditions, it seems unnecessary to use such sophisticated methods for evaluating lifetimes, and we give a very simple method which, without greatly reducing the precision, avoids most of the intermediate coupling calculations.

* Presented the paper.

2. Fundamental points of the methods used

The emission probability (in s^{-1}) for a transition starting from an upper level Ψ to a lower Ψ', is given by

$$A(\Psi, \Psi') = \frac{2.026 \times 10^{18}}{g(\Psi)\lambda^3} S(\Psi, \Psi');$$

in this expression, $g(\Psi)$ is the statistical weight of Ψ, λ (in Å) is the wavelength of the transition and $s(\Psi,\Psi')$ (in a.u.) is the line strength. The form generally used for $S(\Psi,\Psi')$ is:

$$S(\Psi,\Psi') = (\Psi \| r^{(1)} \| \Psi')^2.$$

If we neglect configuration interaction, Ψ and Ψ' belong respectively to the well-defined configurations ϕnl and $\phi n'l'$ (ϕ is a set of orbitals identical for both configurations); in this case, we can completely separate the radial and angular coordinates of electrons and obtain[4]):

$$S(\Psi,\Psi') = (nl|r|n'l')^2 \, (\Psi \| C^{(1)} \| \Psi')^2;$$

$(nl|r|n'l')$ is a pure radial integral and $(\Psi \| C^{(1)} \| \Psi)'$ is a reduced matrix element in which only angular coordinates appear.

2.1. Radial part

To calculate the integrals $(nl|r|n'l')$, we could of

course, use the Coulomb approximation[5]), but it really does not give the information on the radial part of the wave functions that we need to evaluate other integrals such as arise for example in the calculation of second order effects. Moreover, the Hartree–Fock methods are not very well adapted for calculating transition probabilities and especially not in the case of noble gases. Therefore, we chose a method[6]) developed recently, together with the corresponding computer program[7]) and perfectly coherent with the central field theory[6]). Its principle is very simple: we try to determine a central potential $U(r)$, whose effects are close enough to those of the Coulomb interaction (between all the particles of the atom) for calculating residual interactions by means of perturbation theory. The difficulty lies in a precise definition of such a potential. However, one can define quality criteria for the wave functions, and in particular for those obtained from a given potential; thus, we can transfer the quality criteria to the potentials. More precisely, $U(r)$ is expressed by an analytic formula dependent on a few parameters $(\alpha_1 \ldots \alpha_p)$; these are obtained by minimizing a quantity, which according to the criterion chosen, can be the total energy of some levels or the root mean square error between observed and calculated energies (to first order) for a small number of levels judiciously chosen in the spectrum. In this work, we have used the second definition.

In the case of the noble gases, if we exclude the ground level, all the configurations are of the type:

$$(\text{core})\,(N\text{p})^5\, n'l',$$

and we used for $U(r)$ the following formula[6]):

$$U(r) = -(1/r)\{\sum_{nl}(4l+2)f_1(\alpha_{ul}r)+5f_1(\alpha_{np}r)+1\};$$

the sum is over all the orbitals of the core. The quantity

$$f_l(\alpha_{nl}r) = \mathrm{e}^{-\alpha_{nl}r}\sum_{j=0}^{2l+1}\frac{1}{j!}\left(1-\frac{j}{2l+2}\right)(\alpha_{nl}r)^j$$

represents the contribution to the potential of a radial charge density:

$$\mathscr{D}_l = -\frac{\alpha_{nl}^{2l+3}+3}{(2l+2)!}(r^{l+1}\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha_{nl}r})^2.$$

For heavy elements, the number of parameters can be large; to reduce it, we have related the parameters corresponding to a given shell by the relation:

$$\alpha_{nl} = \frac{\alpha_n(l+1)}{1-0.03l(l+1)}.$$

The calculations were done on the UNIVAC 1108 of

TABLE 1
Parametrized potentials for noble gases.

	Ne	Ar	Kr	Xe
Number of configurations	11	12	12	13
Number of levels	17	20	18	20
α_{1s} (a.u.)	13.06	22.18	58.50	81.89
α_{2s} (a.u.)	7.20			
α_{2p} (a.u.)	3.68			
α_2 (a.u.)		5.62	15.03	23.95
α_{3s} (a.u.)		3.20		
α_{3p} (a.u.)		2.30		
α_3 (a.u.)			3.44	6.89
α_{4s} (a.u.)			2.77	
α_{4p} (a.u.)			1.99	
α_4 (a.u.)				2.20
α_{5s} (a.u.)				1.08
α_{5p} (a.u.)				2.41
$.1E$ (cm^{-1})	62	332	447	660

TABLE 2
Integrals $(nl, r\,|\,n'l')^2$ (a.u.).

Ar I

	4s	3d	5s
3p	0.454	0.487	
4p	32.3	55.7	25.3
5p	0.165	32.0	152

Kr I

	5s	4d	6s
4p	0.718	1.111	0.107
5p	34.9	55.9	29.6
6p	0.283		

Xe I

	6s	5d	7s
5p	1.257	1.923	0.181
6p	45.4		

the Faculté des Sciences d'Orsay and the final results are shown in table 1. We indicate the number of configurations and levels introduced, the value of the parameters and the root mean square error ΔE. We see immediately that ΔE increases continuously from Ne I to Xe I, but nevertheless, even for Xe I, it is rather small if we compare it with the range of the discrete spectrum which is approximatively 100000 cm^{-1}. A set of integrals $(nl|r|n'l')^2$ obtained in this manner is given in table 2.

2.2. Angular part; intermediate coupling

We have determined the angular part of the wave functions Ψ (and Ψ') by minimizing to first order the root mean square difference [in the Racah sense[9])] between observed and calculated energy levels of the configuration under study. The radial integrals that appear in the energy expression were considered as free parameters. Clearly, we could use for the radial integrals the values found from the parametrized potentials obtained previously but it is well-known that the empirical method gives the best results for angular problems. The numerical calculations have been done on the UNIVAC 1108 of the Faculté des Sciences d'Orsay by means of programs written in the Laboratoire A. Cotton by Bordarier, Carlier and Dagoury[10-13]). For this intermediate coupling calculation, we choose the LS basis.

Since in some configurations of Ne I[1,2]) and Xe I[14]), it had been shown that the effective correction $\alpha L(L+1)$ can give large improvements, we have systematically introduced it in our treatment. Some of our final results are reported in table 3. The comparison between the parameters so obtained and the values of the corresponding integrals found with the parametrized potential shows that, in some cases, especially for exchange Slater integrals, the difference is large; in Ne I, we have shown that it can be explained qualitatively by second order effects[2]). For Ar I, Kr I and Xe I, the problem is still under study. In any case, if we exclude the Xe I case for which near configuration interaction is important[14]), the rms error is generally very small considering the range of two configurations studied and we can think of the quality of the intermediate coupling so obtained as being very good.

Table 3
Rms errors (cm^{-1}) obtained in empirical studies of some configurations in noble gases spectra.

	4s	4p	3d	5s	5p	6s	6p
Ar I	2.0	9.0	11.5	3.3	8.7	13.8	11.1
Kr I				3.4	20.0		
Xe I						233	116

2.3. Configuration interaction; effective operators

In the Xe I case, we have seen that, in spite of the introduction of effective corrections, the rms error is quite large, as noted above, this means in this case, that near configuration interaction is important and we must extend the basis for diagonalizing the energy matrix. Besides, even if the rms error is good, when two configurations overlap or are very near, it is prudent to introduce configuration interaction because its effects can be important, especially on transition probabilities. In any case, the techniques are the same as above; the only difficulty is the increase in the number of parameters. Furthermore, it is rather difficult to obtain well defined values for the interaction integrals. This question has already been discussed by Liberman[14]). Table 4 shows examples of the influence of this configuration interaction, and one can see for energies, that it is significant only for Xe I, a case already studied by Liberman[14]).

In the energy problem, it is well known that, even if near configuration interaction is completely negligible, the cumulative effects of far configuration interaction can be important. In the Ne I work[1,2]) we have given,

Table 4
Empirical study of near configuration interaction in Ar I and Xe I.

Parameters (cm^{-1})	Ar I (5s+3d)	Xe I[14]) (6s+5d)
A	113134 ± 12	83990 ± 90
S	929 ± 18	−12638 ± 134
G_1 (sp)	161 ± 13	710 ± 78
G_1 (dp)	133.6 ± 1.8	324 ± 8
G_3 (dp)	8.2 ± 0.2	20.4 ± 1.9
F_2 (dp)	149.6 ± 1.3	285 ± 12
ζ_p (d)	931 ± 6	6929 ± 33
ζ_p (s)	941 ± 11	6781 ± 96
ζ_d	0	0
α	32.1 ± 1.4	(15.9 ± 10.3)
J	−169 ± 39	−1200 ± 52
K	(87 ± 71)	(666 ± 370)
rms (cm^{-1})	9.2	73

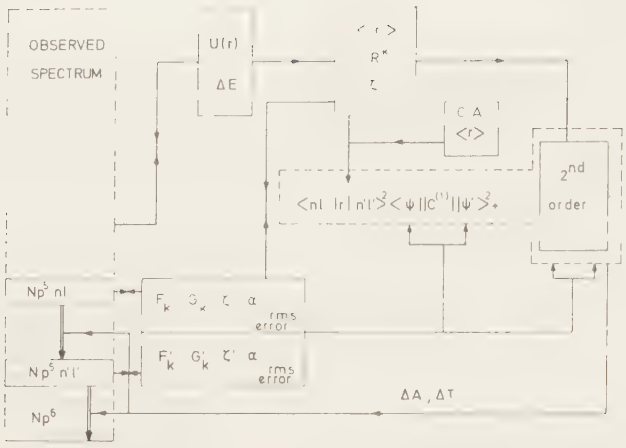


Fig. 1. Schematic organigramme of the method used for calculating transition probabilities and lifetimes in noble gas spectra (C.A. = Coulomb approximation).

in second order approximation, the general form of the effective operators which allow us to take into account these effects on transition probabilities. Roughly speaking, it consists of replacing

$$(nl\ r\ n'l')(\Psi\ \ C^{(1)}\ \ \Psi')$$

by

$$r_e(nl,n'l')(\Psi\ \ C^{(1)}\ \ \Psi') + (\Psi\ \ \Omega^{(1)}\ \ \Psi'),$$

where r_e is an effective value of $\bar{r}$ and $\Omega^{(1)}$ a spin-independent two-particle operator[1]) with a total rank equal to 1. Obviously, r_e and the radial parts of $\Omega^{(1)}$ contain a sum of integrals over all the states of the atom (discrete and continuous), but in the real calculation, we are able to take into account only discrete and auto-ionized states. Since this treatment is rather sophisticated, it can be employed only if the first order already gives accurate results. In Ne I, the correction seems to be significant and second order completely justified, but in some particular cases, we shall see that it is no longer true for Kr I and Xe I.

Three types of calculations are involved in our procedure. In each of them, is used information coming from the energy spectrum, as we can see in fig. 1, where a general view of the method is given schematically. Our calculation is therefore not ab initio, but by using other quality criteria[6,7]), based, for example, on the variationnal principle, it is possible to obtain ab initio parametrized potentials and to evaluate transition probabilities without any knowledge of the spectrum. It is most likely that the corresponding results would not be very accurate but nevertheless they could be very useful.

3. Results; comparison with experimental data and accuracy

We have done many calculations, but we present here only those for which experimental data are available[3]). The others will be published later on. We consider here:

a. the resonance lines of Ar I, Kr I and Xe I,

b. the lifetimes of 4p and 5p levels of Ar I.

The corresponding results for Ne I have already been published[1,2]). In each case, we report two types of theoretical results according to the form chosen for S.

Table 5
Oscillator strengths of the resonance lines of noble gases.

		Ne I		Ar I		Kr I		Xe I	
		^3f	^1f	^3f	^1f	^3f	^1f	^3f	^1f
r'	1st order	0.0076	0.102	0.053	0.210	0.182	0.182	0.284*	0.279*
	2nd order	0.0121	0.161	0.071	0.286	0.215	0.215	0.273	0.235
$V^{(1)}$	1st order	0.0104	0.135	0.059	0.226	0.204	0.182	0.204*	0.169*
	2nd order	0.0100	0.130	0.065	0.252	0.185	0.164	0.176	0.118
Exp.	[15])	0.012	0.168	0.063	0.278	0.204	0.184	0.256	0.238
	[16])			0.036	0.275				
	[17])					0.159	0.135	0.260	0.270
	[18])					0.21	0.21		
	[19])					0.172	0.189		
	[20])							0.258	0.238

* Values obtained by taking into account the interaction between 6s and 5d.

In fact, in the preceding section, we wrote S in the following form:

$$S = (\Psi' \, r^{(1)} \, \Psi')^2,$$

but, we can also choose for the line strength:

$$S' = (1/2\pi\nu)^2 (\Psi' \, \nabla^{(1)} \, \Psi')^2,$$

where ν is the frequency of the transition. It is clear, from the commutation relation between $r^{(1)}$ and $(\nabla^{(1)})^2$ that S and S' are equal if Ψ and Ψ' are eigenfunctions of the hamiltonian of the atom; this theorem is of the hypervirial type. However, in our case, if we neglect configuration interaction, Ψ and Ψ' are not eigenfunctions of H but only eigenfunctions of H_0 defined by:

$$H_0 = -\nabla^2 + U(r)$$

and consequently, to first order:

$$S' = (\nu_0/\nu)^2 S,$$

where ν_0 is defined by $(1/2\pi)(\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l'})$, ε_{nl} and $\varepsilon_{n'l'}$ being the respective monoelectronic energies of the orbitals nl and $n'l'$. If we have calculated S, the determination of S' to first order is thus obvious in our method. The difference between S and S' to first order gives an idea of the accuracy of our results and if it is too large, it seems unreasonable to introduce second order effects. However, these second order effects have been calculated also for S' with the use of the equivalent operator formalism. The comparison between S and S' to second order gives an idea about the convergence of the perturbation series in the cases studied.

3.1. Resonance lines

For a direct comparison with experimental data, all the results are given in terms of oscillator strengths:

^3f for the lower frequency transition,

^1f for the higher frequency transition.

They are reported in table 5 where we also recall the corresponding results for Ne I[2]). First, it is apparent that the experimental data, because of their large dispersion, cannot give us a test of the quality of our theoretical results. Moreover, in each case, one treatment seems to be better than the others to represent experimental data, but it is not always the same one. Then, from a purely theoretical point of view, we see that far configuration effects are very important, though (for Ne I and Ar I at least) the configuration mixing is rather small. At first sight, the correction thus appears to be significant, but, in fact, another difficulty appears, especially for Kr I and Xe I: the difference between the values, calculated respectively with S and S' as the line strength expressions, is larger to 2nd order then 1st order. For this problem, the introduction of the near configuration interaction s–d, even for Xe I, does not lead to any improvement. Thus, for Kr I and Xe I, our far configuration interaction treatment seems to be unsufficient (in particular we have neglected continuum effects).

In conclusion, it is possible to consider the 2nd order corrections that we determined as significant for Ne I and Ar I, but for Kr I and Xe I, they certainly are unreliable and we use for these only first order results. Consequently, if this conclusion is somewhere close to reality, we can give for the resonance lines of the noble gases

Ne I: $0.010 \leqq {}^3f \leqq 0.012$,	$0.13 \leqq {}^1f \leqq 0.16$;
Ar I: $0.062 \leqq {}^3f \leqq 0.071$,	$0.25 \leqq {}^1f \leqq 0.29$;
Kr I: $0.18 \leqq {}^3f \leqq 0.20$,	$0.18 \leqq {}^1f \leqq 0.19$;
Xe I: $0.20 \leqq {}^3f \leqq 0.28$,	$0.17 \leqq {}^1f \leqq 0.28$.

Nearly all experimental values agree with those theoretical results but the precision is rather poor for Xe I especially.

3.2. The lifetimes of 4p and 5p levels of Ar I

In the Ne I case, the most important part of our calculations concerned the $3p \rightarrow 3s$ transitions and the lifetimes of the 3p levels[1]). The results were very good and it was particularly exciting to study the analogous transitions: $np^5(n+1)p \rightarrow np^5(n+1)s$, for Ar I, Kr I and Xe I. Unfortunately, experimental data was available for Ar I only[21-23]).

The theoretical results that we obtained for the transition probabilities A_{ij} are given in table 6. We give also the corresponding rms errors. ΔA, between the theoretical results and experimental values of Shumaker et Popenoe[21]). If we assume that the precision of the experimental data is sufficiently good it is clear from table 6 that in this case, S gives better results than S' and that the second order corrections for S are significant. The corresponding theoretical values obtained by Garstang[24]) give $\Delta A = 2.48 \times 10^6$ s^{-1} whereas, in our best calculation (S to 2nd order) we get $\Delta A = 0.82 \times 10^6$ s^{-1}; the improvement thus is manifest and the conclusions given for Ne I are still valid for Ar I.

The lifetimes of the 4p levels are directly related to the transition probabilities $4p \rightarrow 4s$ and from table 6, it is obvious how to obtain the results reported in table 7, where we also indicate some experimental values. Unfortunately, here, it appears, that we cannot give any conclusion: the calculated and observed values are roughly in agreement, but neither treat-

ment is superior in reproducing the various experimental values. However, we must remark that the situation was the same for the Ne I 3p levels before the very precise Hanle-effect measurements were made by Decomps[24]) and Carrington and Corney[25]).

For the 5p levels whose lifetimes have also been measured by Verolainen et Osherovich[22]), the situation is approximately the same and it did not appear useful to report the corresponding results. We note only that the values observed by Verolainen et Osherovich are generally larger than the calculated ones with either treatment.

In conclusion, even in simple spectra, lifetimes calculations of fairly excited levels are very long and very tedious. They involve many transition-probability calculations which, in order to be accurate, must be done by means of very sophisticated methods. Furthermore, at present, except for some particular cases, the precision of experimental data is not good enough to give us a test of the quality of theoretical results. Consequently, it seems sufficient and, in any case, more reasonable to use approximate methods which simplify calculations enormously without greatly reducing the precision, as we are going to show it in the following section.

TABLE 6
Transition probabilities (10^6 s^{-1}) 4p → 4s in Ar I.

Transition (Paschen notation)		S 1st order	S 2nd order	S' 1st order
$2p_1$	$1s_2$	51.6	53.4	35.6
2	$1s_4$	0.100	0.521	0.055
$2p_2$	$1s_2$	20.05	19.5	16.8
	$1s_3$	14.6	13.0	10.7
	$1s_4$	2.2	1.80	1.44
	$1s_5$	8.59	6.16	5.11
$2p_3$	$1s_2$	26.3	26.3	22.8
	$1s_4$	10.7	9.03	7.17
	$1s_5$	5.25	3.85	3.21
$2p_4$	$1s_2$	15.1	15.3	13.5
	$1s_3$	23.9	22.2	18.5
	$1s_4$	0.128	0.086	0.088
	$1s_5$	1.13	0.845	0.711
$2p_5$	$1s_2$	0.047	0.005	0.043
	$1s_4$	51.35	45.5	35.5
$2p_6$	$1s_2$	6.13	6.88	6.39
	$1s_4$	5.76	5.26	4.52
	$1s_5$	31.6	27.3	22.5
$2p_7$	$1s_2$	1.00	1.11	1.08
	$1s_3$	2.98	3.21	2.75
	$1s_4$	30.1	28.7	24.2
	$1s_5$	6.60	5.77	4.82
$2p_8$	$1s_2$	1.45	1.67	1.71
	$1s_4$	24.3	24.6	21.1
	$1s_5$	11.5	10.8	9.04
$2p_9$	$1s_5$	40.8	39.7	32.9
$2p_{10}$	$1s_2$	0.203	0.288	0.328
	$1s_3$	1.01	1.35	1.35
	$1s_4$	5.43	6.37	6.21
	$1s_5$	20.4	23.1	20.8
AA		1.38	0.82	4.30

TABLE 7
Lifetimes (10^{-9} s) of 4p Ar I levels.

Level (Paschen)	S 1st order	S 2nd order	S' 1st order	Exp.[22])	Exp.[23])
$2p_1$	19.4	18.5	28.1	20.0 ± 0.5	21 ± 2
$2p_2$	22.0	24.8	29.4	28.0 ± 1.7	25 ± 1
$2p_3$	23.7	25.5	30.1	25.2 ± 2.5	26 ± 1
$2p_4$	24.8	26.0	30.5	28.0 ± 1.4	31 ± 2
$2p_5$	19.5	22.0	28.1		
$2p_6$	23.0	25.3	29.9	21.8 ± 0.8	
$2p_7$	24.6	25.8	30.4		
$2p_8$	26.8	27.0	31.3		
$2p_9$	24.5	25.2	30.4		
$2p_{10}$	37.0	32.2	34.9		

4. Approximate lifetime calculations

The inverse of the lifetime of a level i is given by

$$1/\tau_i = \sum_j A_{ij}$$

and the sum runs over all the lower energy levels connected to i by a radiative transition. If i belongs to a configuration ϕnl and if all the j's belong to configurations of the type $\phi n'l'$, we can write, in the dipole approximation:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{2.026 \times 10^{18}}{g_i} \sum_{n'l'} (nl|r|n'l')^2 \times \sum_K \frac{1}{\lambda^3_{nli,n'l'K}} (\phi nli \| C^{(1)} \| \phi n'l'K)^2.$$

Now, let us assume that, with only a small error, we can replace $\lambda_{nli,n'l'K}$ by $\lambda_{nli,n'l'}$, a mean wave length identical for all the transitions $\phi nli \to \phi n'l'K$ corresponding to well defined values of nl, $n'l'$ and i. Then:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{2.026 \times 10^{18}}{g_i} \sum_{n'l'} (nl|r|n'l')^2 \times \frac{1}{\lambda^3_{nli,n'l'}} \sum_K (\phi nli \| C^{(1)} \| \phi n'l'K)^2.$$

Furthermore, if there is no orbital $n'l'$ or nl in ϕ, it is very easy to show that:

$$\sum_K (\phi nli \| C^{(1)} \| \phi n'l'K)^2 = g_i (2l'+1) \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2.$$

Therefore, for the p levels of noble gases, we finally obtain the following very simple result:

$$1/\tau_i = 2.026\times 10^{18}\sum_{n'l'}(nl|r|n'l')^2(2l'+1)$$
$$\times\begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2\frac{1}{\lambda^3_{nli,n'l'}},$$

which allows us to avoid any intermediate coupling calculation. For s and d levels, which are connected with the ground levels Np^6, it is necessary to do an intermediate coupling calculation for the configuration of the level being studied, but in any case, only for this one.

However, one difficulty appears in the definition of $\lambda_{nli,n'l'}$.

It seems to be reasonable to choose:

$$\frac{1}{\lambda^3_{nli,n'l'}} = \frac{1}{p}\sum_K \frac{1}{\lambda^3_{nli,n'l'K}},$$

where p is the number of allowed transitions. A priori, "allowed transitions" means transitions which verify the selection rule on ΔJ, but if the coupling of the configurations ϕnl and $\phi n'l'$ is close to a pure coupling (L–S or Racah coupling, for example) it seems to be better to consider in the sum only the transitions $i\to K$ allowed in the given pure coupling scheme. In any case, if the configurations ϕnl and $\phi n'l'$ are well separated in energy, this choice is not crucial. Obviously, if we use S' for the line strength expression, $\lambda_{nli,n'l'}$ is defined by:

$$\frac{1}{\lambda_{nli,n'l'}} = \frac{1}{p}\sum_K \frac{1}{\lambda_{nli,n'l'K}}.$$

TABLE 8
Approximate calculation of the lifetimes (10^{-9} s) of 4p Ar I levels.

Level (Paschen)	S	S'
p_1	19.4	28.1
p_2	23.2	29.9
p_3	27.0	31.5
p_4	25.3	30.8
p_5	19.4	28.1
p_6	21.7	29.3
p_7	22.8	29.6
p_8	25.1	30.7
p_9	24.5	30.4
p_{10}	37.2	35.2

The results obtained in this way (with the assumption of an approximate j–k coupling) for the Ar I 4p levels are given in table 8. If we compare them with the values given in table 7, it is clear that the errors introduced by our approximation are rather small in view of the accuracy of the theoretical results. This agreement seems to be general in noble gases spectra, and therefore, it is easy to obtain very quickly an idea of the lifetime of a level, provided, of course, that we know the integrals $(nl|r|n'l')$. In this method, the Coulomb approximation[5]) is certainly sufficient.

References

1) S. Feneuille, M. Klapisch, E. Koenig and S. Liberman, Physica (1970) to be published.
2) E. Koenig, Thèse de Spécialité (Paris, 1970).
3) See for example, B. M. Glenmon and W. L. Wiese, *Bibliography on atomic transition probabilities* (National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1958).
4) See for example, J. C. Slater, *Quantum theory of atomic structure*, vol. II (McGraw-Hill Book Co., New York, 1960).
5) D. R. Bates and A. Damgaard, Phil. Trans. A**240** (1949) 101.
6) M. Klapisch, Thèse (Paris, 1969).
7) M. Klapisch, Programme MAPPAC, to be published in Computer Phys. Commun.
8) J. C. Slater, Phys. Rev. **34** (1929) 1293.
9) G. Racah, Cours au Collège de France (Paris, 1964).
10) Y. Bordarier and A. Carlier, Programme AGENAC, Calcul des formules suivant l'algèbre de Racah (Laboratoire Aimé Cotton, 1966).
11) Y. Bordarier, Programme ASSAC, Regroupement des résultats d'Agenac (Laboratoire Aimé Cotton, 1966).
12) Y. Bordarier and P. Dagoury, Programme DIAGAC, Diagonalisation et calcul des énergies et des facteurs de Landé (1968).
13) Y. Bordarier, Programme GRAMAC, Optimisation des paramètres par moindres carrés (Laboratoire Aimé Cotton, 1966).
14) S. Liberman, J. Physique **30** (1969) 53.
15) E. L. Lewis, Proc. Phys. Soc. **92** (1967) 817.
16) D. N. Stacey and J. M. Vaughan, Phys. Letters **11** (1964) 105.
17) P. G. Wilkinson, J. Quant. Spectr. Radiative Transfer **5** (1965) 503; **6** (1966) 823.
18) G. I. Chashchina and I. Ya. Schreider, Opt. Spectr. **20** (1966) 283.
19) J. W. Hutcherson and P. M. Griffin, Bull. Am. Phys. Soc. II **12** (1967) 524.
20) D. K. Anderson, Phys. Rev. **137A** (1965) 21.
21) J. B. Shumaker, Jr. and C. H. Popenoe, J. Opt. Soc. Am. **57** (1967) 8.
22) F. Ya. Verolainen and A. L. Osherovich, Opt. Spectr. **25** (1968) 258.
23) J. Z. Klose, J. Opt. Soc. Am. **57** (1967) 1242.
24) R. H. Garstang and J. Van Blerkom, J. Opt. Soc. Am. **55** (1965) 1054.
25) B. Decomps, Thèse (Paris, 1969).
26) C. G. Carrington and A. Corney, Opt. Commun. **1** (1969) 115.

ANNEXE n° III

Physica **57** (1972) 178–190 © *North-Holland Publishing Co.*

ETUDE THÉORIQUE DES PROBABILITÉS DE TRANSITIONS ET DES INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS PROCHES DANS LES SPECTRES DES GAZ RARES

M. AYMAR

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, 91 – Orsay, France

Reçu le 5 mai 1971

Synopsis

We present a systematic theoretical study of dipolar electric transition probabilities in noble-gas spectra. The method has been previously described; in this paper we discuss its accuracy and its limitation. The role of near configuration interaction is emphasized. When accurate experimental values are available, comparison between theoretical and experimental data provides a test of the validity of our treatment. In other cases, the difference between the values obtained with the two usual line-strength expressions (dipole length and dipole velocity) can give us an idea of the improvements brought about by the various corrections introduced.

1. *Introduction.* Il a été montré dans de précédents articles[1,2]) comment pouvait être amélioré le calcul des probabilités de transitions dipolaires électriques dans les spectres des gaz rares par la méthode suivante:

– La partie angulaire des fonctions d'onde est obtenue par un traitement empirique des configurations. On traite explicitement les interactions de configurations proches (lorsque celles-ci sont importantes) par l'étude simultanée de plusieurs configurations.

– La partie radiale des fonctions d'ondes est calculée à l'aide d'un potentiel central paramétrique suivant la méthode mise au point par M. Klapisch[3]).

– On calcule des corrections du second ordre sur les probabilités de transitions tenant compte partiellement de l'interaction de configurations lointaines.

Nous avons étendu l'utilisation de cette méthode au calcul des probabilités de transitions d'un certain nombre de raies des spectres de Ar I, Kr I et Xe I. Ces transitions indiquées sur la fig. 1, ont été choisies (sauf $4p^5 5p \rightarrow 4p^5 5s$ de Kr I) en fonction des données expérimentales: probabilités de transition (trait gras) ou durée de vie des niveaux supérieurs des transitions (trait fin). Les transitions déjà étudiées dans[1,2]) ont été rappelées sur la fig. 1 par des traits discontinus; nous reprenons d'ailleurs l'étude de quelques-unes d'entre

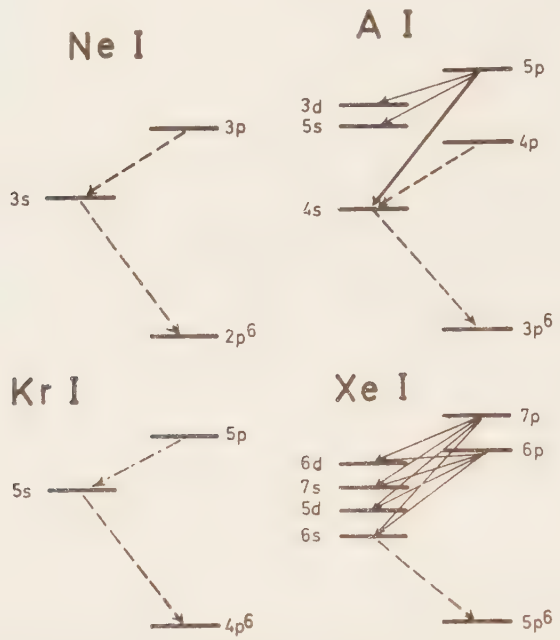


Fig. 1. Transitions étudiées dans les spectres des gaz rares.

elles pour donner de nouveaux résultats qui semblent plus satisfaisants.

Enfin nous essayons d'estimer la validité et les limites de la méthode utilisée.

2. *Rappels théoriques.* a. Fonctions d'ondes. Pour améliorer la partie angulaire des fonctions d'ondes nous avons introduit dans l'étude empirique des niveaux d'énergie une interaction effective $\alpha L(L+1)$ rendant partiellement compte des interactions de configurations lointaines. Il semble en effet[2]) que le couplage ainsi obtenu peut être considéré comme meilleur que celui déterminé dans un traitement strict de l'approximation du premier ordre.

Pour obtenir les fonctions radiales d'un spectre donné nous avons utilisé deux types de potentiels centraux optimals (écart quadratique moyen entre les énergies calculées et expérimentales minimal) correspondant à des classes de niveaux différents:

– potentiel à "l'ordre 1": la classe de niveau est constituée des niveaux "purs" (niveaux correspondant à une valeur de J n'apparaissant qu'une fois dans une configuration) des configurations les plus basses du spectre considéré[1]).

– potentiel à "l'ordre 1 généralisé": la classe de niveau comprend presque tous les niveaux des configurations les plus basses en couplage intermédiaire compte tenu de l'interaction de configurations proches[4]).

b. Expressions littérales des forces de raies. α: premier ordre de perturbation: Les probabilités de transitions et les forces d'oscillateurs s'expriment en fonction des forces de raie S. La force de raie $S(\psi, \psi')$ d'une

transition entre deux niveaux ψ et ψ' peut s'exprimer de deux manières différentes[5]):

$$S_r(\psi, \psi') = \langle \psi \| rC^1 \| \psi' \rangle^2 \qquad \text{(longueur du dipole; opérateur } \boldsymbol{r}\text{)},$$

ou

$$S_\nabla(\psi, \psi') = \frac{\langle \psi \| \nabla \| \psi' \rangle^2}{4\pi^2 \nu^2} \qquad \text{(vitesse du dipole; opérateur } \boldsymbol{\nabla}\text{)}.$$

(ν est la fréquence de la transition).

Si ψ et ψ' sont des fonctions d'ondes exactes de l'hamiltonien du système, les valeurs de ces deux expressions sont identiques; mais, comme on ne peut obtenir que des fonctions d'onde approchées, les deux expressions de S conduisent en général à des valeurs différentes.

Si on néglige les interactions de configurations proches, pour la transition $|\Phi nl\psi\rangle \rightarrow |\Phi n'l'\psi'\rangle$ des spectres de gaz rares (Φ représente les électrons Np^5) les expressions précédentes s'écrivent:

$$S_r = \langle nl \,|r|\, n'l' \rangle^2 \, \langle \psi \| C^1 \| \psi' \rangle^2,$$

et

$$S_\nabla = \frac{(\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l'})^2}{4\pi^2 \nu^2} \langle nl \,|r|\, n'l' \rangle^2 \, \langle \psi \| C^1 \| \psi' \rangle^2. \tag{1}$$

(ε_{nl} et $\varepsilon_{n'l'}$ sont les énergies monoélectroniques des orbitales nl et $n'l'$.)

β: interaction de configurations proches: lorsqu'on tient compte explicitement de l'interaction de configurations proches, l'expression de la force de raie S_r entre deux niveaux ψ et ψ' tels que

$$|\Phi nl\psi\rangle = \sum_i \alpha_i \, |\Phi_{ni} l_i \psi_i\rangle$$

et

$$|\Phi n'l'\psi'\rangle = \sum_j \alpha_j' \, |\Phi_{nj} l_j' \psi_j'\rangle$$

s'écrit:

$$S_r = [\sum_{ij} \langle n_i l_i \,|r|\, n_j' l_j' \rangle \, \alpha_i \alpha_j' \, \langle \psi_i \| C^1 \| \psi_j' \rangle]^2. \tag{2}$$

Le couplage intermédiaire des niveaux est étudié par la méthode empirique.

γ: interaction de configurations lointaines: Il a été montré dans la référence[2]) qu'on peut tenir compte, dans le calcul des forces de raies, des interactions de configurations lointaines par un traitement au second ordre utilisant le formalisme des opérateurs effectifs. Nous avons uniquement tenu compte des effets provenant des configurations du spectre discret des gaz rares, négligeant en particulier le continuum. En l'absence d'interactions de configurations proches, l'expression de la force de raie $S_r^{(2)}$ au second ordre,

obtenue à partir des fonctions d'ondes d'ordre un, s'écrit[2]):

$$S_r^{(2)} = \langle \Phi nl\psi \| rC^1 \| \Phi n'l'\psi' \rangle + \left[\sum_{n_1 l_1 \psi_1} \frac{\langle \Phi nl\psi | H_1 | \Phi n_1 l_1 \psi_1 \rangle}{\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n_1 l_1}} \langle \Phi n_1 l_1 \psi_1 \| rC^1 \| \Phi n'l'\psi' \rangle + \sum_{n'_1 l'_1 \psi'_1} \frac{\langle \Phi n'_1 l'_1 \psi'_1 | H_1 | \Phi n'l'\psi' \rangle}{\varepsilon_{n'l'} - \varepsilon_{n'_1 l'_1}} \langle \Phi nl\psi \| rC^1 \| \Phi n'_1 l'_1 \psi'_1 \rangle \right], \quad (3)$$

où $|\Phi n_i l_i \psi_i\rangle$ est une fonction d'onde d'ordre 0 correspondant à l'énergie monoélectronique $\varepsilon_{n_i l_i}$ et

$$H_1 = \sum_{i=1}^{n} \left[-U(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

(on néglige les effets du couplage spin-orbite).

Lorsque les interactions de configurations proches sont importantes il est encore possible de réaliser un traitement au second ordre des interactions de configurations lointaines, en étendant la base précédente à celle correspondant aux interactions de configurations proches; mais ce traitement est nettement plus compliqué dans sa réalisation pratique, car il fait intervenir un nombre élevé d'opérateurs effectifs.

3. *Résultats.* a. Interaction de configurations proches dans les gaz rares. La méthode du potentiel paramétrique à "l'ordre 1 généralisé" nous a permis d'estimer l'importance des interactions entre les configurations les plus basses des spectres des gaz rares[4]). Les niveaux de $J = 0$ des diverses configurations Np^5np sont très mélangés et il en est de même des niveaux de $J = 1$ des configurations Np^5nd. Les résultats concernant les autres niveaux sont résumés sur la fig. 2: la pureté des niveaux d'une configuration est supérieure au pourcentage indiqué à côté du nom de la configuration, le mélange entre deux configurations est inférieur au pourcentage indiqué sur la ligne reliant ces deux configurations (les pourcentages correspondent aux carrés des composantes).

Le méthode empirique nous donne alors le couplage intermédiaire des niveaux des configurations en interaction proche : $3p^5(5s + 3d)$ de Ar I[1]), $5p^5(6p + 7p)$ et $5p^5(6s + 5d)$ de Xe I[6]). Pour les deux premiers cas, ainsi que pour toutes les configurations étudiées isolément des spectres de Ne I, Ar I et Kr I l'écart quadrique moyen entre les énergies théoriques et expérimentales $\overline{\Delta E}$ est inférieur à 23 cm^{-1}. Pour $5p^5(6s + 5d)$ de Xe I, $\overline{\Delta E} = 76$ cm^{-1}; une étude plus complète ($5p^5(6s + 5d + 7s + 6d + \ldots)$) aurait été souhaitable, d'autant plus que pour $5p^57s$ et $5p^56d$, $\overline{\Delta E}$ vaut respectivement 81 cm^{-1} et 98 cm^{-1}. Malheureusement dans une telle étude le nombre de paramètres devient trop grand par rapport au nombre de niveaux et la méthode empirique tombe alors en défaut.

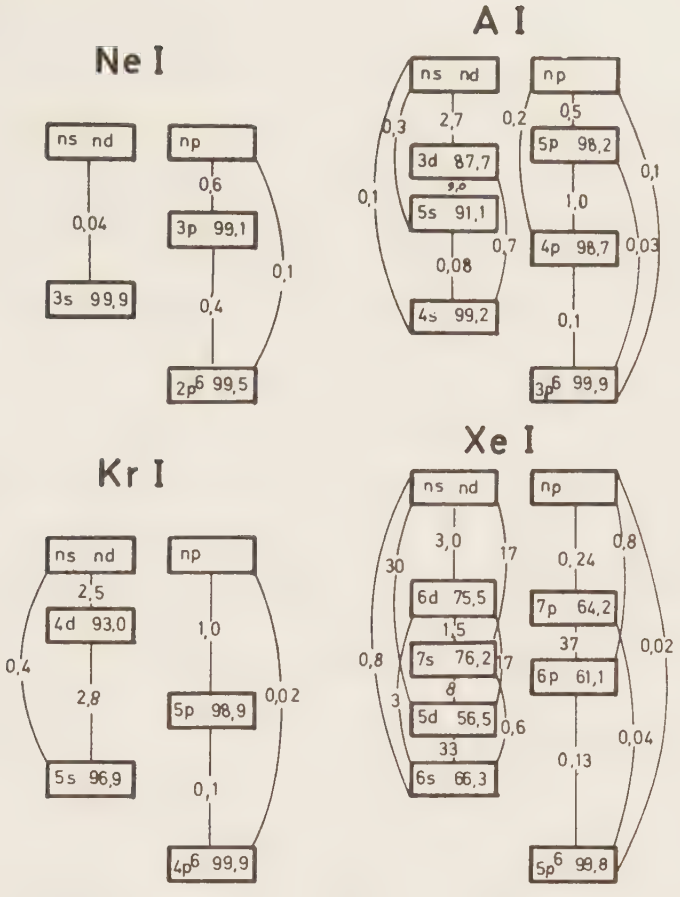


Fig. 2. Interaction de configurations proches dans les spectres des gaz rares.

Remarquons que les énergies des niveaux $J = 0$ des configurations $N\mathrm{p}^5 n\mathrm{p}$ et des niveaux de $J = 1$ des configurations $N\mathrm{p}^5 n\mathrm{d}$ sont nettement mieux déterminées par la méthode empirique que par la méthode du potentiel paramétrique[2,4] à cause de la partie effective très importante des paramètres associés aux intégrales radiales d'échange $G^k(N\mathrm{p}, n\mathrm{p})$ et $G^k(N\mathrm{p}, n\mathrm{d})$. Néanmoins pour une même configuration l'incertitude sur les fonctions d'ondes de tels niveaux est certainement très supérieure à l'incertitude sur celles des autres niveaux.

b. Quantités radiales $|\langle nl\,|r|\,n'l'\rangle|$ et $|\langle nl\,|r|\,n'l'\rangle(\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l'})|$.
α: Pour un spectre donné nous pouvons représenter la variation de $|\langle nl\,|r|\,n'l'\rangle|$ en fonction de nl et $n'l'$ par des réseaux de courbes analogues à ceux de la fig. 3 qui correspond à Ar I. Les orbitales $n'l'$ paires étant classées en abscisse suivant les valeurs decroissantes de $|\varepsilon_{n'l'}|$, chaque courbe représente la variation pour une orbitale impaire np donnée de $|\langle np\,|r|\,n'l'\rangle|$ (en unités atomiques) en fonction des orbitales $n'l'$.

Les courbes présentent un maximum pour $n'l' = (n - 1)\,d$, d'autant plus accentué que n est grand; l'intégrale de valeur immédiatement inférieure est $\langle np\,|r|\,ns\rangle$.

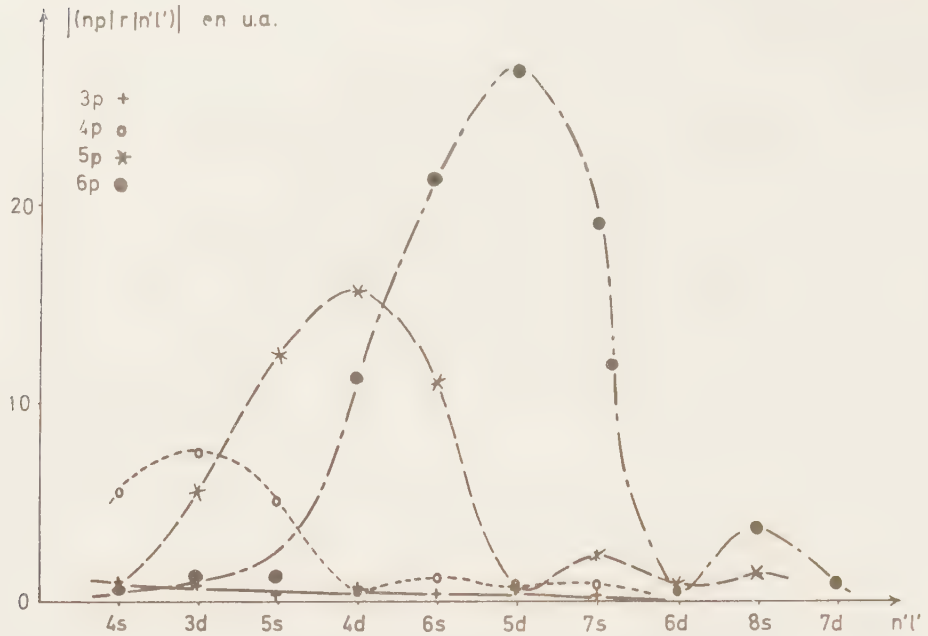


Fig. 3. Variations de $|\langle nl\,|r|\,n'l'\rangle|$ en fonction de nl et $n'l'$ pour Ar I.

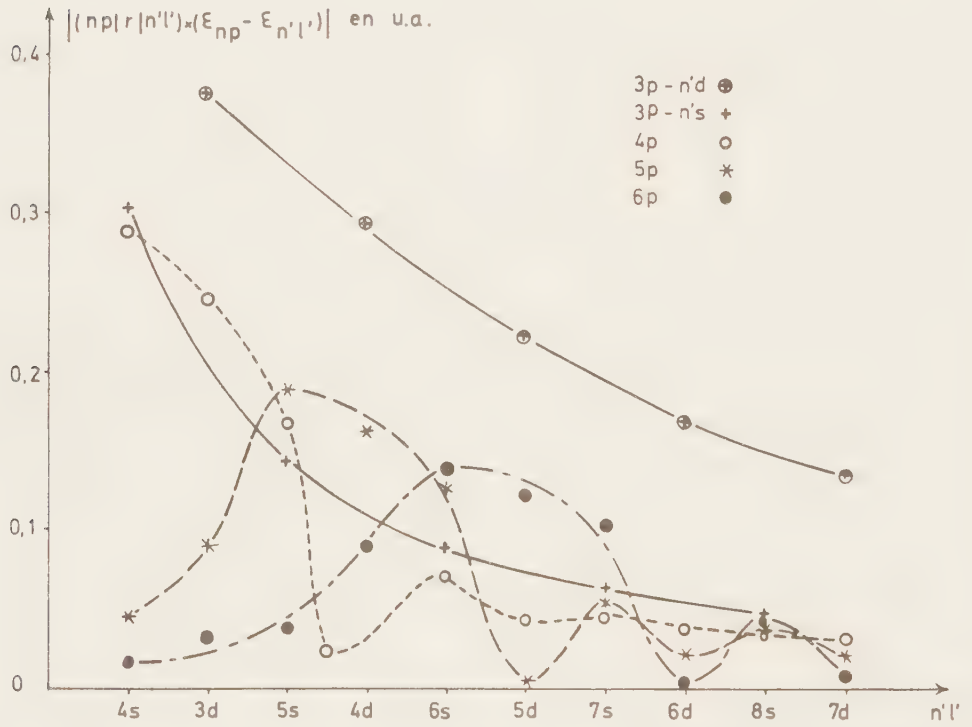


Fig. 4. Variations de $|\langle nl\,|r|\,n'l'\rangle(\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l'})|$ en fonction de nl et $n'l'$ pour Ar I.

β: Les variations de $|\langle nl\,|r|\,n'l'\rangle(\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l'})|$ sont représentées par des réseaux de courbes analogues à ceux de la fig. 4 qui correspond à Ar I. Pour une orbitale np donnée il est quelquefois préférable de considérer séparément les variations relatives aux orbitales $n's$ ou $n'd$. Les maximums des courbes sont moins accentués que précédemment et la valeur du maximum diminue avec le nombre quantique principal de l'orbitale np. Si le maximum des

courbes $|\langle np\,|r|\,n's\rangle(\varepsilon_{np} - \varepsilon_{n's})| = f(n's)$ est toujours atteint pour $n' = n$ la valeur de n' correspondant au maximum des courbes

$$|\langle np\,|r|n'd\rangle(\varepsilon_{np} - \varepsilon_{n'a})| = g(n'd) \text{ est } n' = n - 1, n \text{ ou } n + 1.$$

c. Probabilités de transitions. L'étude de l'interaction de configurations proches dans les spectres des gaz rares nous a permis de choisir pour chaque paire de configurations de la fig. 1, le traitement le mieux adapté permettant d'améliorer le calcul au premier ordre des probabilités de transitions.

Nous n'avons traité les interactions de configurations lointaines que pour des transitions entre configurations bien isolées:

- raie de résonance $Np^5(N + 1)$ s $\rightarrow Np^6$ de Ne I, Ar I et Kr I;
- transitions $Np^5(N + 1)$ p $\rightarrow Np^5(N + 1)$s de Ne I, Ar I et Kr I;
- transitions $3p^55p \rightarrow 3p^54s$ de Ar I.

Tableau I

Forces d'oscillateurs des transitions $3p^55s \rightarrow 3p^6$ de Ar I.
(^{1}f: raie issue de $3p^55s\ ^1P_1$, ^{3}f: raie issue de $3p^55s\ ^3P_1$).

	Théorie				Expérience	
	Ordre 1		Interaction de configuration proches		8)	7)
	S_r	S_v	S_r	S_v		
^{3}f	0,0282	0,0300	0,0344	0,0367	0,0268	0,028
^{1}f	0,0217	0,0227	0,0111	0,0115	0,0119	0,013

Tableau II

Forces d'oscillateurs des raies de résonance de Kr I et Xe I

			Kr I		Xe I	
			^{3}f	^{1}f	^{3}f	^{1}f
Théorie	Ordre 1)	S_r	0,191	0,191	0,261	0,225
		S_v	0,202	0,180	0,270	0,181
	b)	S_r	0,176	0,177	0,246	0,268
		S_v	0,193	0,172	0,251	0,230
Expérience		9)	0,204	0,184		
		10)	0,159	0,135	0,260	0,270
		11)	0,21	0,21		
		12)	0,172	0,189		
		13)	0,173	0,173	0,26	0,19
		14)			0,256	0,238

b) traitement à l'ordre 2 pour Kr I
interaction de configuration explicite pour Xe I

Pour toutes les autres transitions on traite de manière explicite les interactions de configurations proches suivantes:

$3p^5(5s + 3d)$ dans Ar I; $5p^5(6s + 5d)$ et $5p^5(6p + 7p)$ dans Xe I.

4. *Validité de la méthode utilisée.* a. Comparaison des résultats théoriques obtenus avec les deux expressions de la force de raie. La différence entre les probabilités de transitions A calculées à partir des deux expressions S_r et S_∇ de la force de raie nous permet pour une raie et un traitement donnés, d'avoir une idée de l'incertitude sur les résultats obtenus et de juger la qualité des fonctions d'ondes utilisées.

Ainsi, lorsqu'au premier ordere les valeurs de A_r et A_∇ diffèrent considérablement, les fonctions d'ondes d'ordre 0 ne sont pas satisfaisantes et un traitement au second ordre n'est pas envisageable.

Lorsqu'un traitement au second ordre a été réalisé, nous pouvons avoir une idée de l'amélioration qu'il apporte en comparant $\overline{\Delta A}^{(1)}$ et $\overline{\Delta A}^{(2)}$ ($\overline{\Delta A}^{(i)}$ écart quadratique moyen entre les valeurs des probabilités de transition calculées à l'ordres (i) à partir des deux expressions de la force de raie).

Le traitement à l'ordre 2 n'est significatif que si $\overline{\Delta A}^{(2)} < \overline{\Delta A}^{(1)}$. Ceci est le cas pour les transitions $Np^5(N + 1)p \rightarrow Np^5(N + 1)s$ de Ne I, Ar I et Kr I; en effet nous avons:

$2p^53p \rightarrow 2p^53s$ de Ne I [7]: $\Delta A^{(2)} = 2{,}93 \times 10^6 s^{-1} < \overline{\Delta A}^{(1)} = 5{,}04 \times 10^6 s^{-1}$;

$3p^54p \rightarrow 3p^54s$ de Ar I (tab. III):

$\overline{\Delta A}^{(2)} = 4{,}07 \times 10^6\ s^{-1} < \overline{\Delta A}^{(1)} = 5{,}18 \times 10^6\ s^{-1}$;

$4p^55p \rightarrow 4p^55s$ de Kr I (tab. IV):

$\overline{\Delta A}^{(2)} = 5{,}09 \times 10^6\ s^{-1} < \overline{\Delta A}^{(1)} = 6{,}38 \times 10^6\ s^{-1}$.

De plus pour ces trois séries de transitions $\overline{\Delta A}^{(2)}$ est petit devant la valeur quadratique moyenne des probabilités de transitions: 10 à 20% environ.

Par contre le traitement au second ordre des transitions $3p^55p \rightarrow 3p^54s$ de Ar I ne semble pas significatif car nous avons $\overline{\Delta A}^{(2)} \gg \overline{\Delta A}^{(1)}$.

Tableau III

Transitions $3p^54p \rightarrow 3p^54s$ de Ar I: $\Delta A(10^6\ s^{-1})$					
	ΔA	$S_r^{(1)}$	$S_\nabla^{(1)}$	$S_r^{(2)}$	$S_\nabla^{(2)}$
a)	ΔA_{I} [16])	1,38	4,30	0,82	3,9
	ΔA_{II} [8])	2,47	2,95	1,65	2,63
b)	$\overline{\Delta A}$	$\overline{\Delta A}^{(1)} = 5{,}18$		$\overline{\Delta A}^{(2)} = 4{,}07$	

a) Comparaison théorie–expérience.
b) Comparaison entre les valeurs théoriques obtenues avec S_r ou S_∇.

Tableau IV

Probabilités de transitions ($10^6 s^{-1}$) $4p^5 5p \rightarrow 4p^5 5s$ de Kr I

Transitions (notation de Paschen)		$S_r^{(1)}$	$S_\nabla^{(1)}$	$S_r^{(2)}$	$S_\nabla^{(2)}$
$2p_1$	$1s_2$	52,5	35,5	47,6	33,3
	$1s_4$	0,072	0,026	0,222	0,500
$2p_2$	$1s_2$	41,2	32,2	40,4	32,9
	$1s_4$	2,45	0,967	1,40	1,37
	$1s_5$	0,623	0,221	0,108	0,275
$2p_3$	$1s_2$	18,6	14,6	18,6	14,9
	$1s_3$	25,8	18,2	23,6	19,5
	$1s_4$	0,177	0,070	0,079	0,142
	$1s_5$	4,05	1,44	0,832	1,77
$2p_4$	$1s_2$	20,9	17,3	21,5	17,5
	$1s_3$	20,9	15,6	19,9	16,6
	$1s_4$	0,075	0,031	0,060	0,082
	$1s_5$	0,007	0,003	0,004	0,003
$2p_5$	$1s_2$	0,007	0,012	0,094	0,073
	$1s_4$	54,5	36,0	50,1	33,2
$2p_6$	$1s_2$	0,163	0,353	0,283	0,270
	$1s_4$	11,7	9,03	10,9	9,14
	$1s_5$	38,6	25,5	31,5	27,8
$2p_7$	$1s_2$	0,063	0,143	0,112	0,076
	$1s_3$	0,032	0,061	0,067	0,056
	$1s_4$	36,2	28,5	35,7	28,8
	$1s_5$	6,39	4,33	4,99	4,74
$2p_8$	$1s_2$	0,048	0,133	0,063	0,079
	$1s_4$	25,0	22,0	26,0	22,0
	$1s_5$	12,7	9,58	11,7	10,2
$2p_9$	$1s_5$	44,6	33,6	43,7	35,7
$2p_{10}$	$1s_2$	0,034	0,138	0,091	0,135
	$1s_3$	0,061	0,195	0,151	0,173
	$1s_4$	3,34	3,64	4,67	3,54
	$1s_5$	28,4	25,94	32,5	26,9
$\overline{\Delta A}$		$\overline{\Delta A}^{(1)} = 6{,}38$		$\overline{\Delta A}^{(2)} = 5{,}09$	

b. Influence du potentiel: La comparaison des valeurs d'une même grandeur radiale calculée à partir des fonctions d'ondes d'ordre 0 obtenues par les potentiels des traitements à "l'ordre 1" et à "l'ordre 1 généralisé", nous a montré que l'influence du potentiel n'est sensible que pour Kr I et Xe I surtout.

Nous avons repris les calculs des forces d'oscillateurs f de Kr I et Xe I de [1]) en utilisant les potentiels du traitement à "l'ordre 1 généralisé" (tab. V) et comparé ces nouveaux résultats à ceux de la référence [1]) : pour un traitement donné l'écart entre f_r et f_∇ a en général diminué, surtout pour Xe I; la

TABLEAU V

Durée de vie (10^{-9} s) des niveaux $5p^5\,6p$ de Xe I

Niveaux (Paschen)	Théorie S_r	Théorie S_V	Expérience 19)	Expérience 20)
$2p_1$	27,2	35,0	30 ± 3	38 ± 5
$2p_2$	23,9	36,1	35 ± 2	43,5 ± 1,5
$2p_3$	26,3	35,6	34 ± 2	39 ± 1,5
$2p_4$	37,2	48,8		
$2p_5$	24,7	32,3	30 ± 4	40 ± 12
$2p_6$	27,4	31,7	48 ± 6	33 ± 20
$2p_7$	29,0	35,2		
$2p_8$	24,7	34,4		
$2p_9$	32,9	37,0		
$2p_{10}$	29,0	40,5		

correction du second ordre sur les forces d'oscillateurs de Kr I semble plus significative.

Dans toute notre étude, nous avons utilisé pour Kr I et Xe I les grandeurs radiales calculées à partir du potentiel à "l'ordre 1 généralisé", tandis que pour Ar I nous conservons le potentiel de la référence[1]).

c. Comparaison théorie expérience. Seule la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux, nous permet d'obtenir des jugements plus précis sur la qualité des résultats théoriques que ceux fournis par le test purement théorique exposé ci-dessus.

α: probabilité de transitions: Nous ne disposons de mesures expérimentales de probabilités de transitions que pour un petit nombre de transitions. De plus seuls des résultats expérimentaux précis nous permettent d'apprécier l'amélioration apportée par un traitement plus poussé que celui à l'ordre 1. On peut juger cette amélioration en comparant pour une même série de mesures de probabilités de transitions et une même expression de la force de raie, les écarts quadratiques moyens ΔA_i entre les valeurs expérimentales A_i et les valeurs calculées soit à l'ordre 1, soit en tenant compte des interactions de configurations (traitement effectif ou explicite).

– Transitions $Np^5(N+1)p \rightarrow Np^5(N+1)s$ de Ne I et Ar I: La correction du second ordre, surtout lorsqu'on utilise l'expression S_r de la force de raie, améliore considérablement l'accord théorie-expérience pour les transitions $2p^53p \rightarrow 2p^53s$ de Ne I[15]) et les transitions $3p^54p \rightarrow 3p^54s$ de Ar I. Pour cette dernière série de transition, nous avons complété les calculs théoriques de[1]) par le calcul des probabilités de transitions au second ordre à partir de S_V; nous avons porté dans le tableau III les écarts quadratiques moyens ΔA_i entre nos valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de deux séries de mesures expérimentales ne différant que par le mode de

normalisation permettant de passer des valeurs relatives aux valeurs absolues des probabilités de transition: série I de Shumaker et Popenoe[16]) et série II de Wiese[8]).

– Transitions $3p^5 5p \rightarrow 3p^5 4s$ de Ar I: l'écart entre les valeurs des probabilités de transition expérimentales[8]) et théoriques, calculées à l'ordre 1 à partir de l'une ou l'autre expression de la force de raie est souvent très supérieur à l'incertitude expérimentale et le traitement à l'ordre 2 n'améliore pas l'accord théorie–expérience.

– Raie de résonance: Le traitement de l'interaction de configuration explicite $3p^5(5s + 3d)$ améliore considérablement l'accord théorie-expérience pour la force d'oscillateur ^1f des transitions $3p^5 5s \rightarrow 3p^6$ de Ar I (tableau 1); compte tenu de l'incertitude de 25% sur les valeurs expérimentales de Wiese[8]), les résultats obtenus par ce traitement semblent plus satisfaisants que ceux obtenus à l'ordre 1.

La dispersion des résultats expérimentaux concernant les forces d'oscillateurs des raies de résonance de Kr I et Xe I est telle qu'il est difficile de juger l'amélioration obtenue par un traitement plus poussé que celui à l'ordre 1.

β: durée de vie: La valeur d'une durée de vie d'un niveau est peu sensible au couplage et forme donc un test très médiocre de la qualité des probabilités de transitions.

Les probabilités de transitions $3p^5 5p \rightarrow 3p^5 4s$ de Ar I sont assez mal déterminées, mais elles sont plus faibles que celles des transitions $3p^5 5p \rightarrow 3p^5(5s + 3d)$; par suite l'incertitude sur les valeurs des durées de vie des niveaux $3p^5 5p$ de Ar I est sans doute moins grande que celle sur les probabilités de transition $3p^5 5p \rightarrow 3p^5 4s$. Nos résultats théoriques sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales de Verolainen[17]) et Klose[18]).

Les valeurs des durées de vie de $5p^5 6p$ de Xe I, calculées à partir de la force de raie S_V sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales de Verolainen[19]) et Allen[20]) (tableau V) tandis que l'accord théorie–expérience[19, 20]) pour les durées de vie des niveaux de $5p^5 7p$ de Xe I est nettement moins satisfaisant.

5. *Limites de la méthode.* La principale limitation à notre méthode est dûe à l'interaction de configurations. Si nous considérons les transitions $\Phi nl \rightarrow \Phi n'l'$, la contribution à l'expression de la force de raie dûe à l'interaction entre les configurations Φnl et $\Phi n_i l_i$ [formule (2) ou (3)] comprend essentiellement le produit d'une quantité α_i ou

$$\langle \Phi nl\psi \,|H_1|\, \Phi n_i l_i \psi_i \rangle / (\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n_i l_i})$$

qui dépend du mélange des configurations et d'une quantité radiale $\langle n_i l_i \,|r|\, n'l' \rangle$. Si la valeur absolue du produit de ces deux quantités est

grand par rapport à la valeur absolue de la contribution du premier ordre $|\langle nl\,|r|\,n'l'\rangle|$ il faut tenir compte de l'interaction entre les configurations Φnl et $\Phi n_i l_i$. Un raisonnement analogue peut être réalisé avec l'expression S_V de la force de raie; il suffit de remplacer $|\langle n_i l_i\,|r|\,n_j l_j\rangle|$ par

$$|\langle n_i l_i\,|r|\,n_j l_j\rangle(\varepsilon_{n_i l_i} - \varepsilon_{n_j l_j})|.$$

On peut alors tenir compte de l'interaction de configurations par un traitement au second ordre (si le mélange des configurations est faible) ou par un traitement explicite de l'interaction de configurations proches. Malheureusement ce dernier traitement ne permet de traiter que l'interaction de configurations entre un nombre restreint de configurations.

Remarquons aussi, que lorsque les contributions à l'expression de la force de raie dûes aux diverses interactions de configurations ont même importance absolue, l'incertitude sur la somme algébrique de ces termes est souvent très grande.

Ces diverses remarques nous montrent que notre méthode est assez mal adaptée aux calculs des probabilités de transitions des raies correspondants à des valeurs de $|\langle nl\,r|\,n'l'\rangle|$ très petites devant un grand nombre de $|\langle n_i l_i|r|\,n_j l_j'\rangle|$ intervenant dans les expressions des formules (2) ou (3), même si les configurations Φnl et $\Phi n'l'$ sont bien isolées et très pures: c'est en particulier le cas des transitions $3p^5 5p \rightarrow 3p^5 4s$ de Ar I.

Les remarques précédentes nous permettent aussi d'expliquer pourquoi les probabilités de transitions des raies issues de la configuration $5p^5 7p$ de Xe I sont assez mal déterminées.

Il est intéressant de noter la différence d'allure des courbes des figs. (3) et (4); en effet l'une ou l'autre des expressions de la force de raie peut être, pour certaines raies, mieux adaptée au calcul des probabilités de transitions. Il semble en particulier que les probabilités de transitions dans Xe I soient mieux déterminées lorsqu'on utilise l'expression S_V de la force de raie.

Bien que la domaine d'application de notre traitement des interactions de configurations (traitement effectif ou explicite) soit assez restreint, ce traitement nous permet néanmoins, dans de nombreux cas, d'atteindre des résultats plus corrects que ceux obtenus par le traitement au premier ordre.

6. *Conclusion.* Notre méthode semble très bien adaptée au calcul des probabilités de transition des raies entre configurations Φnl et $\Phi n'l'$ bien isolées et telles que $|\langle nl\,|r|\,n'l'\rangle|$ est une valeur relativement grande. Ainsi la comparaison des calculs théoriques à des résultats expérimentaux précis a permis de juger l'amélioration importante apportée par le traitement au second ordre des probabilités de transition $Np^5(N+1)p \rightarrow Np^5(N+1)s$, par rapport à un calcul au premier ordre.

Le traitement explicite de l'interaction de configurations proches permet de calculer, de manière satisfaisante, les probabilités de transition ou forces

d'oscillateurs de transitions entre configurations mal isolées; les résultats obtenus sur ces transitions par un traitement au premier ordre sont en général assez médiocres.

Lorsqu'on ne dispose pas de résultats expérimentaux précis, la différence entre les valeurs théoriques obtenues à partir des deux expressions de la force de raie (longueur et vitesse du dipole) nous permet de tester la validité du traitement considéré.

Cette méthode pourrait être étendue à l'étude d'un certain nombre d'autres transitions des spectres des gaz rares, en particulier de Ne I et Ar I; l'étude des probabilités de transitions des raies des spectres de Kr I et Xe I est limitée par le manque de données expérimentales concernant ces transitions.

On pourrait essayer de réaliser un traitement plus complet des effets du second ordre sur les probabilités de transitions des raies entre configurations bien isolées: on pourrait envisager d'étudier l'influence de l'interaction de configuration dûe au couplage spin orbite; il serait aussi intéressant de pouvoir tenir compte des effets dûs à des configurations autres que Np^5nl, par exemple les configurations $Np^4nln'l'$ et d'étudier l'influence du continuum.

BIBLIOGRAPHIE

1) Aymar, M., Feneuille, S. and Klapisch, M., Nuclear Instrum. and Methods **90** (1970) 137.
2) Feneuille, S., Klapisch, M., Koenig, E. and Liberman, S., Physica **48** (1970) 571.
3) Klapisch, M., Thèse Orsay (1969).
4) Aymar, M., Crance, M. and Klapisch, M., J. Phys. **31** (1970) C4–141.
5) Bethe, H. A. and Salpeter, E. E., Quantum mechanics of one and two electrons atoms, Springer–Verlag (Berlin, 1957) 248.
6) Liberman, S., J. Phys. **30** (1969) 53.
7) Lawrence, G. M., Phys. Rev. **175** (1968) 40.
8) Wiese, W. L., Smith, M. H. and Miles, B. M., NSRDS. NBS 22, National Bureau of Standards (Washington D. C., 1969).
9) Lewis, E. L., Proc. Phys. Soc. **92** (1967) 817.
10) Wilkinson, P. G., J. quant. Spectrosc. radiative Transfer **6** (1966) 823.
11) Chashchina, G. I. and Schreider, P. M., Optics and Spectrosc. **20** (1966) 283.
12) Hutcherson, J. W. and Griffin, P. M., Bull. Amer. Phys. Soc. II **12** (1967) 524.
13) Geiger, J., Phys. Letters **33A** (1970) 351.
14) Anderson, D. K., Phys. Rev. **137A** (1965) 21.
15) Koenig, E., Phys. Letters **34A** (1971) 284.
16) Shumaker, Jr. J. B. and Popenoe, C. H., J. Opt. Soc. Amer. **57** (1967) 8.
17) Verolainen, Ya. F. and Osherovitch, A. L., Optics and Spectrosc. **25** (1968) 258.
18) Klose, J. Z., J. Opt. Soc. Amer. **57** (1968) 40.
19) Verolainen, Ya. F. and Osherovitch, A. L., Optics and Spectrosc. **27** (1969) 14.
20) Allen, L., Jones, D. G. C. and Schofield, J. Opt. Soc. Amer. **59** (1969) 842.

ANNEXE n° IV

Détermination théorique des durées de vie et des facteurs de Landé dans les spectres de Ar I , K II et Ca III .

M. Aymar et M. G. Schweighofer

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, 91405 - Orsay - France.

Titre concis : Durées de vie et facteurs de Landé dans Ar I , K II et Ca III .

Synopsis :

The Landé g factors and the lifetimes are computed for the $3p^5 3d$ and $3p^5 5s$ levels of Ar I , the $3p^5 4p$ and $3p^5 5s$ levels of K II and the $3p^5 4p$, $3p^5 5s$ and $3p^5 4d$ levels for Ca III . A least squares adjustment of energy levels provides the expansion of wavefunctions in terms of the LS basis functions corresponding to a single configuration or two nearly-degenerate configurations. The radial transition integrals are computed by means of a parametrized central potential. In Ar I and K II , when the comparison is possible, the theoretical transition probabilities, lifetimes and g factors are generally in agreement with the experimental data. In Ca III there is no available experimental data and therefore we cannot test the quality of our results.

1. Introduction.

Il a été présenté dans deux articles précédents [1,2] une nouvelle méthode de calcul des probabilités de transition et son application aux spectres des gaz rares neutres : la partie angulaire des fonctions d'onde est obtenue par le traitement empirique des configurations et la partie radiale des fonctions d'onde est calculée à partir d'un potentiel paramétrique suivant la méthode de Klapisch [3]. Nous donnons dans cet article quelques résultats complémentaires relatifs au spectre de Ar I ainsi que les résultats obtenus pour les spectres de K II et Ca III appartenant à la séquence isoélectronique de Ar I . Nous présentons tout d'abord les résultats intermédiaires concernant les fonctions d'onde des niveaux étudiés puis les résultats finals concernant les probabilités de transition et les durées de vie.

2. Fonctions d'onde - Facteurs de Landé

a : Couplage intermédiaire - interaction de configuration quasi-dégénérée :

Nous utilisons dans cette étude les énergies expérimentales des niveaux données dans diverses références : Ar I [4] , K II [4,5] et Ca III [6] .

Le traitement empirique des configurations permet d'obtenir le développement angulaire des fonctions d'onde sur la base LS , limitée soit à une configuration supposée isolée, soit à deux configurations quasi-dégénérées. Nous traitons explicitement les interactions de configuration $3p^5(5s + 3d)$ de Ar I [1], $3p^5(4s + 3d)$ de K II et $3p^5(5s + 4d)$ de Ca III . Les configurations mélangées correspondant

à des configurations d'énergie voisine; l'interaction de configuration est particulièrement importante dans K II .

Nous introduisons dans l'étude empirique des niveaux d'énergie, l'interaction effective $\alpha L(L+1)$ rendant partiellement compte des interactions de configuration lointaine. Les valeurs des écarts quadratiques moyens $\overline{\Delta E}$ obtenues dans l'interprétation empirique des configurations sont données dans le tableau I .

Le couplage des configurations étudiées est en général intermédiaire entre le couplage LS et le couplage $J\ell$: les pourcentages LS et $J\ell$ moyens des configurations étudiées sont donnés dans le tableau I. Dans Ar I toutes les configurations, excepté $3p^5 4s$, ont un couplage $J\ell$ dominant, tandis que dans K II et Ca III les configurations peu excitées $3p^5 4s$, $3p^5 3d$ et $3p^5 4p$ ont un couplage LS dominant. Nos résultats concernant le couplage des niveaux de Ca III sont en accord avec ceux de Borgström [6] ; néanmoins pour la plupart des niveaux $3p^5 4d$ la désignation LS semble plus satisfaisante que la désignation $J\ell$. Les désignations des divers niveaux des configurations les plus basses des spectres de K II et Ca III sont données dans les tableaux II et III ; nous conservons la notation de Paschen pour désigner les niveaux du spectre de Ar I .

b : Facteurs de Landé :

La connaissance du couplage intermédiaire des niveaux permet de calculer les facteurs de Landé de ces niveaux. Dans le spectre de Ar I , les valeurs théoriques des facteurs de Landé des niveaux $3p^5 4s$, $3p^5 4p$ et $3p^5 5p$ sont en accord avec les valeurs expérimentales données

dans la référence [4] ; les valeurs théoriques des facteurs de Landé des niveaux $3p^5 3d$ et $3p^5 5s$ sont données dans le tableau IV. Les valeurs des facteurs de Landé calculées dans le spectre de K II sont en accord satisfaisant avec les valeurs mesurées par Semenov [7] excepté pour le niveau $3p^5 3d\ ^3F_2$ (tableau II). Les valeurs des facteurs de Landé calculées dans le spectre de Ca III sont données dans le tableau III .

c : Intégrales radiales dipolaires

Les intégrales radiales dipolaires, nécessaires au calcul des probabilités de transition sont, dans Ar I , calculées à partir du potentiel central de la référence [1]. Nous avons obtenu pour les spectres de K II et Ca III des potentiels optimaux en minimisant l'écart quadratique moyen entre les énergies expérimentales et les énergies théoriques de la plupart des niveaux connus expérimentalement des configurations les plus basses ; l'énergie théorique de ces niveaux est calculée en couplage intermédiaire, compte tenu de l'interaction de configuration quasi-dégénérée. Les valeurs de quelques intégrales radiales dipolaires sont données dans le tableau V.

3. Probabilité de transition - Durée de vie.

a : Probabilités de transition :

Nous avons calculé les probabilités d'émission de nombreuses transitions dipolaires électriques des spectres de Ar I , K II et Ca III en utilisant deux expressions de la force de raie, soit S_r dépendant

de la longueur du dipole, soit S_∇ dépendant de la vitesse du dipole : l'accord entre les deux séries de valeurs est en général satisfaisant. Les valeurs des probabilités des transitions suivantes ne sont pas tabulées dans cet article mais disponibles :

- $3p^5(3d + 5s) \rightarrow 3p^5 4p$, $3p^6$ [1]) dans Ar I
- $3p^5 4p \rightarrow 3p^5(3d + 4s)$ et $3p^5 5s \rightarrow 3p^5 4p$, $3p^6$ dans K II
- $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 3d$, $3p^5 4s$ et $3p^5(4d + 5s) \rightarrow 3p^5 4p$, $3p^6$ dans Ca III.

Les valeurs théoriques des probabilités de transition $3p^5 5s \rightarrow 3p^5 4p$ et $3p^5 3d \rightarrow 3p^5 4p$ de Ar I sont en accord avec les valeurs expérimentales de Wiese et al [8,9]) : dans le tableau VI on donne les valeurs des écarts quadratiques moyens $\overline{\Delta A}_r$ et $\overline{\Delta A}_\nabla$ entre les probabilités de transition mesurées et calculées à partir des deux expressions de la force de raie ; $\overline{\Delta A}$ représente l'écart quadratique moyen entre les valeurs calculées à partir des deux expressions de la force de raie.

Aucune probabilité de transition n'a été mesurée dans les spectres de K II et Ca III . Les valeurs calculées en couplage intermédiaire, compte tenu de l'interaction de configuration quasi-dégénérée sont certainement meilleures que des valeurs calculées en couplage pur LS ou Jℓ .

b : Durées de vie

Les durées de vie ont été calculées soit à partir des probabilités de transition, soit en utilisant une méthode approchée exposée dans la référence [1]) que nous rappelons brièvement. En utilisant le formalisme dépendant de la longueur du dipole, l'inverse de la durée de vie d'un niveau i d'une configuration $p^5 n\ell$ est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_i} = 2{,}026 \times 10^{18} \sum_{n'\ell'} |\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|^2 (2\ell' + 1) \begin{pmatrix} \ell & 1 & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \frac{1}{\lambda^3_{n\ell i, n'\ell'}}$$

où $\lambda_{n\ell i, n'\ell'}$ est une longueur d'onde moyenne correspondant à toutes les transitions issues du niveau i vers divers niveaux K de la configuration $p^5 n'\ell'$.

On définit $\lambda_{n\ell i, n'\ell'}$ par :

$$\frac{1}{\lambda^3_{n\ell i, n'\ell'}} = \frac{1}{p} \sum_{K=1}^{p} \frac{1}{\lambda^3_{n\ell i, n'\ell' K}}$$

où p est le nombre de transitions permises, c'est-à-dire soit toutes les transitions qui vérifient la règle de sélection sur ΔJ , soit uniquement les transitions permises dans un couplage pur donné. Dans Ar I on ne considère que les transitions permises dans le couplage $J\ell$; dans K II et Ca III on considère en général toutes les transitions satisfaisant la règle de sélection sur ΔJ en se limitant parfois aux seules transitions permises en couplage LS . Lorsque les configurations sont mal séparées en énergie, les valeurs de $\lambda_{n\ell i, n'\ell'}$ dépendent du choix des transitions permises : ainsi l'accord entre les valeurs des durées de vie τ' calculées de manière approchée et les valeurs τ déduites des probabilités de transition est moins bon dans K II (en particulier pour les niveaux $3p^5 4p$) et Ca III que dans Ar I .

La méthode approchée de détermination des durées de vie n'est pas utilisable pour les niveaux ayant des transitions permises vers le fondamental [1].

Les durées de vie calculées dans les spectres de Ar I , K II et

Ca III sont données dans les tableaux IV, VII et VIII.

Les durées de vie des niveaux J=1 des configurations $3p^5 5s$ et $3p^5 3d$ de Ar I ont été mesurées par Lawrence [10] ; l'accord théorie-expérience est bon pour les niveaux $3p^5 5s$, mais il n'en est pas de même pour les niveaux $3p^5 3d$. Les durées de vie de ces derniers niveaux sont essentiellement liées aux probabilités de transition $3p^5 3d \rightarrow 3p^6$, probablement mal calculées dans notre travail ; de plus l'incertitude sur les fonctions d'onde des niveaux de J=1 des configurations $Np^5 nd$ est supérieure à l'incertitude sur les fonctions d'onde des autres niveaux [2]. Les durées de vie théoriques du niveau pur $^3F_4$ $(3d'_4)$ sont en bon accord avec la valeur expérimentale de Malakhov et al [11].

Nous comparons dans le tableau VII les durées de vie calculées dans K II aux durées de vie mesurées par la spectroscopie par faisceau-lame [12,13,14]. Pour les niveaux $3p^5 4p$ les valeurs théoriques sont en général plus faibles que les valeurs mesurées soit par Berry et al [12] soit par Andersen et al [13]. La dispersion des valeurs mesurées par Poulizac et al [14] est grande ; nos valeurs sont en accord, sauf pour le niveau $^2P_4$, avec les valeurs expérimentales les plus faibles.

Aucune durée de vie n'a été mesurée dans Ca III et il serait souhaitable que la spectroscopie par faisceau-lame fournisse des mesures de durée de vie dans ce spectre.

REFERENCES

[1] M. Aymar, S. Feneuille and M. Klapisch, Nuclear Instrum. and Methods 90 (1970) 137.

[2] M. Aymar, Physica 57 (1972) 178.

[3] M. Klapisch, Thèse Paris (1969) et
M. Aymar, M. Crance and M. Klapisch, J. de Phys. 31, C4-141.

[4] C. E. Moore - Atomic Energy Levels - National Bureau of Standards.

[5] Analyse non publiée réalisée par L. Minnhagen et K. Hallen - communication personnelle.

[6] A. Borgström, Physica Scripta 3 (1971) 157.

[7] R. I. Semenov, Optics and Spectrosc. 19 (1965) 552.

[8] W. L. Wiese, J. M. Bridges, R. L. Kornblith and D. E. Kelleher J. Opt. Soc. Am. 59 (1969) 1206.

[9] W. L. Wiese, M. H. Smith and B. M. Miles , NSRDS . NBS22 , National Bureau of Standards (Washington D.C.1969).

[10] G. M. Lawrence, Phys. Rev. 175 (1968) 40.

[11] Yu. I. Malakhov and V. G. Potyomkin, Optics and Spectrosc. 32 (1972) 129.

[12] H. G. Berry, J. B. Bromander and R. Buchta, Physica Scripta, 1 (1970) 179.

[13] T. Andersen, J. Desesquelles, K. A. Jessen and G. Sørensen, J. Opt. Soc. Am. 60 (1970) 1199.

[14] M. C. Poulizac and J. P. Buchet, Compt. Rend. Acad. Sc. 274 (1972) 699.

Légende des tables

I - Etude empirique des configurations

(les configurations reliées par une accolade sont supposées quasi-dégénérées).

II - Couplage et facteur de Landé des niveaux de K II

(* voir référence [5]).

III - Couplage et facteur de Landé des niveaux de Ca III

IV - Facteur de Landé et durée de vie (10^{-9}s) des niveaux $3p^5 3d$ et $3p^5 5s$ de Ar I .

V - Grandeurs radiales $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|$ (u.a.)

VI - Transitions $3p^5 5s \rightarrow 3p^5 4p$ et $3p^5 3d \rightarrow 3p^5 4p$ de Ar I .

a - comparaison entre les valeurs théoriques obtenues avec S_r et S_v

b - comparaison théorie-expérience.

VII - Durées de vie dans K II (10^{-9}s).

VIII - Durées de vie dans Ca III (10^{-9}s) .

Tableau I

Configurations		$\overline{\Delta E}$ (cm^{-1})	$\overline{\Delta g}$	% LS	% $J\ell$
Ar I [1]	4s	2,0	0,008	90	89
	4p	9,0	0,016	65	86
	3d	9,2		69	84
	5s			78	99
	5p	8,7	0,030	64	96
K II	4s	55		77	65
	3d			80	63
	4p	39	0,05	76	73
	5s	1,3		75	98
Ca III	4s	9,8		91	87
	3d	98		90	67
	4p	78		77	72
	5s	25		73	94
	4d			74	78

Tableau II

Energie exp. (cm^{-1})	Notation Paschen [4])	Nom du niveau	pureté (%)	$g_{th.}$	$g_{exp.}$
$3p^5 4s$					
162 507,0	$1s_5$	$^3P_2$	92		
163 237,0	$1s_4$	$^3P_1$	56	1,462	1,47
165 149,5	$1s_3$	$^3P_0$	82		
166 461,5	$1s_2$	$^1P_1$	81	1,096	1,07
$3p^5 3d$					
163 436,3	$3d_6$	$^3P_0$	82		
164 496,3	$3d_5$	$^3P_1$	63	1,441	1,38
164 932,2	$3d_3$	$^3P_2$	91	1,498	1,47
170 053,7 *		$^3F_4$	100	1,250	
170 835,5	$3d_4$	$^3F_3$	99	1,084	1,09
171 526,7	$3d''_1$	$^3F_2$	99	0,671	1,36
179 353,6 *		$^1D_2$	58	1,064	
179 400,3 *		$^3D_3$	60	1,200	
180 397,0 *		$^3D_2$	59	1,100	
180 453,6 *		$^3D_1$	100	0,502	
180 623,1 *		$^1F_3$	59	1,133	
201 961,5 *		$^1P_1$	100	0,999	
$3p^5 4p$					
183 208,4	$2p_{10}$	$^3S_1$	98	1,986	1,96
186 388,5	$2p_9$	$^3D_3$	100	1,333	1,35
186 685,6	$2p_8$	$^3D_2$	74	1,136	1,11
187 531,1	$2p_7$	$^3D_1$	75	0,67[illegible]	0,72
188 154,4	$2p_6$	$^1D_2$	50	1,222	1,19
189 772,0	$2p_5$	$^3P_0$	97		
189 243,7	$2p_4$	$^1P_1$	53	0,994	0,95
189 661,7	$2p_3$	$^3P_2$	56	1,309	1,31
190 134,8	$2p_2$	$^3P_1$	66	1,350	1,38
194 776,1	$2p_1$	$^1S_0$	97		
$3p^5 5s$					
212 575,5	$2s_5$	5s(3/2)2	100		
212 992,9	$2s_4$	5s(3/2)1	97	1,249	1,19
214 727,0	$2s_3$	5s'(1/2)0	100		
215 018,8	$2s_2$	5s'(1/2)1	97	1,251	1,25

Tableau III

Energie exp. (cm^{-1})	Notation Paschen [4]	Nom LS	pureté (%)	Nom $J\ell$	pureté (%)	g_{th}
$3p^5 4s$						
242 547,19	$1s_5$	$^3P_2$	100			1,500
243 930,44	$1s_4$	$^3P_1$	82			1,411
245 611,88	$1s_3$	$^3P_0$	100			
247 696,39	$1s_2$	$^1P_1$	82			1,089
$3p^5 3d$						
203 373,22		$^3P_0$	100			
203 851,95	$3d_5$	$^3P_1$	100			1,499
204 842,64	$3d_3$	$^3P_2$	100			1,498
212 310,04		$^3F_4$	100			1,250
213 379,40	$3d_4$	$^3F_3$	99			1,084
214 334,06	$3d''_1$	$^3F_2$	99			0,670
225 826,22	$3s''''_1$	$^1D_2$	57			1,067
226 333,56		$^3D_3$	82			1,268
227 388,56	$3s''_1$	$^3D_2$	57			1,097
227 432,11		$^3D_1$	100			0,501
228 413,95	$3s'''_1$	$^1F_3$	80			1,064
279 353,64		$^1P_1$	100			1,000
$3p^5 4p$						
272 188,70	$2p_{10}$	$^3S_1$	98			1,987
277 022,40	$2p_9$	$^3D_3$	100			1,333
277 380,86	$2p_8$	$^3D_2$	75			1,140
278 621,01	$2p_7$	$^3D_1$	78			0,653
279 741,80	$2p_6$	$^1D_2$	52			1,218
281 139,55	$2p_4$	$^1P_1$	55			1,012
281 882,24	$2p_3$	$^3P_2$	56			1,309
282 075,15	$2p_5$	$^3P_0$	98			
282 571,43	$2p_2$	$^3P_1$	66			1,348
290 934,30	$2p_1$	$^1S_0$	98			

III (suite)

$3p^5 5s$						
327 922,87	$2s_5$			5s(3/2)2	92	1,468
328 582,45	$2s_4$			5s(3/2)1	93	1,220
331 048,86	$2s_3$			5s'(3/2)0	100	
331 403,20	$2s_2$			5s'(1/2)1	92	1,255
$3p^5 4d$						
322 663,28		$^3P_0$	99	5d(1/2)0	99	
323 003,56		$^3P_1$	96	5d(1/2)1	68	1,472
323 655,06	$4d_3$	$^3P_2$	88	5d(3/2)2	80	1,458
324 110,24		$^3F_4$	100	5d(7/2)4	100	1,250
324 660,47		$^3F_3$	79	5d(7/2)3	80	1,079
325 467,67		$^3F_2$	64	5d(5/2)2	82	0,810
326 186,32	$4d_4$	$^1F_3$	46	5d(5/2)3	80	1,173
327 962,11		$^3D_1$	91	5d(3/2)1	51	0,562
328 090,99	$4d''_1$	$^1D_2$	39	5d'(5/2)2	82	0,922
328 588,76		$^3D_3$	45	5d'(5/2)3	91	1,164
328 606,78		$^3D_2$	49	5d'(3/2)2	78	1,176
336 749,11		$^1P_1$	97	5d'(3/2)1	48	0,992

Tableau IV

Niveaux (Paschen)	J	g_J th.	$\tau_{th.}$				$\tau_{exp.}$ [10],* [11]
			τ_r	τ_∇	τ'_r	τ'_∇	
$3d_6$	0		67,4	65,0	73,0	65,7	
$3d_5$	1	1,481	39,5	36,9			94 ± 20
$3d'_4$	4	1,250	57,2	59,3	57,2	59,3	63 *
$3d_4$	3	1,077	54,4	58,3	57,8	59,6	
$3d_3$	2	1,471	72,4	66,2	72,8	65,1	
$3d_2$	1	0,713	1,18	1,12			3,0 ± 0,4
$3d''_1$	2	0,805	53,0	57,9	43,3	54,5	
$3d'_1$	3	1,165	49,4	56,5	43,9	54,4	
$3s''''_1$	2	0,928	51,0	57,1	56,1	58,9	
$3s'''_1$	3	1,175	50,2	56,9	51,8	57,4	
$3s''_1$	2	1,133	49,1	56,7	52,5	57,6	
$3s'_1$	1	0,808	0,8	0,8			3,48 ± 0,2
$2s_5$	2	1,496	35,4	45,1	35,7	45,7	
$2s_4$	1	1,218	8,1	7,9			10,1 ± 0,4
$2s_3$	0		36,6	45,6	45,2	48,3	
$2s_2$	1	1,280	17,5	18,1			17,5 ± 2,0

Tableau V

		4s	5s	3d	4d
Ar I	3p		0,268	0,698	
	4p		5,034	7,463	
K II	3p		0,239		
	4p	3,947	2,690	1,747	
Ca III	3p		0,189		0,070
	4p	3,255	1,798	1,175	3,567

Tableau VI

	Niveaux supérieurs	$3p^5 5s$	$3p^5 3d$
a	Nombre de transitions	30	75
a	$\overline{A_r}$ $(10^6 s^{-1})$	5,3	5,7
a	$\overline{\Delta A}$	1,2	0,7
b	Nombre de transitions	18	37
b	$\overline{A_{exp}}$	5,3	5,9
b	$\overline{\Delta A_r}$ $(10^6 s^{-1})$	0,9	1,8
b	$\overline{\Delta A_V}$	0,4	1,7

Tableau VII

Niveaux	τ théorique				τ expérimental		
	τ_r	τ_∇	τ'_r	τ'_∇	[12]	[13]	[14]
$2p^5 4p$							
$2p_1$	4,0	6,2			4,5 ± 0,3	4,4 ± 0,3	4
$2p_2$	5,8	6,1			5,4 ± 0,5	9,0 ± 0,5	5,2 - 6,1 - 6,8
$2p_3$	6,0	6,1			8,0 ± 0,4	8,8 ± 0,5	6,5 - 6,8 - 7,7 - 9 - 9,7
$2p_4$	6,6	6,4			10,3 ± 0,6	9,1 ± 0,5	9 - 10,5
$2p_5$	5,2	5,8				7,0 ± 0,7	5
$2p_6$	6,5	6,4			8,3 ± 0,6	9,3 ± 0,5	6,5 - 6,8 - 7,2
$2p_7$	6,5	6,1			8,8 ± 0,5	9,1 ± 0,5	5,3 - 10,3
$2p_8$	6,9	6,2			10,0 ± 0,6	8,9 ± 0,5	5 - 5,8 - 6,4 - 6,5
$2p_9$	6,3	6,0			8,1 ± 0,6	9,2 ± 0,4	6,7
$2p_{10}$	8,1	6,2			{ 10,0 ± 0,6 8,9 ± 0,9	10,8 ± 0,5	6,5 - 7,2
$2p^5 5s$							
$2s_2$	1,6	1,9			3,2 ± 0,5		
$2s_3$	3,8	4,6	3,6	4,5		2,7 ± 0,4	
$2s_4$	1,6	1,9				2,7 ± 0,4	0,7 < τ < 3,5
$2s_5$	3,9	4,6	3,3	4,4	3,1 ± 0,1	3,9 ± 0,4	3,4 - 4

Tableau VIII

Niveaux	τ_r	τ_∇	τ'_r	τ'_∇
$3p^5 4p$				
$^3S_1$	1,32	1,50	1,33	1,51
$^3D_3$	1,31	1,49	1,47	1,56
$^3D_2$	1,43	1,54	1,53	1,58
$^3D_1$	1,38	1,54	1,27	1,49
$^1D_2$	1,51	1,59	1,32	1,51
$^1P_1$	1,57	1,68	1,09	1,41
$^3P_2$	1,36	1,53	1,15	1,44
$^3P_0$	1,23	1,49	1,06	1,41
$^3P_1$	1,38	1,58	1,01	1,38
$^1S_0$	1,65	2,49	1,72	2,53
$3p^5 5s$				
$2s_5$	1,14	1,23	1,27	1,29
$2s_4$	0,59	0,60		
$2s_3$	1,13	1,24	1,04	1,21
$2s_2$	0,57	0,58		
$3p^5 4d$				
$^3P_0$	0,89	1,04	1,11	1,11
$^3P_1$	0,90	1,04		
$^3P_2$	0,93	1,05	1,06	1,09
$^3F_4$	0,93	1,04	0,93	1,04
$^3F_3$	0,91	1,03	1,01	1,07
$^3F_2$	0,92	1,04	0,94	1,05
$^1F_3$	0,94	1,04	0,92	1,04
$^3D_1$	0,87	0,96		
$^1D_2$	0,92	1,04	0,80	0,99
$^3D_3$	0,93	1,04	0,80	0,99
$^3D_2$	0,92	1,05	0,78	0,98
$^1P_1$	0,60	0,75		

ANNEXE n° V

Cancellation effects in computed lifetimes of $3s3p^n$ levels for third-row atoms and ions.

M. AYMAR

Laboratoire Aimé Cotton - C.N.R.S. II, 91, Orsay, France

It is well known that calculated transition probabilities values are often unreliable because of cancellation effects resulting from configuration mixing. A typical example is provided by the transitions $3s^2 3p^m - 3s3p^{m+1}$ for third-row atoms and ions. In fact, the values of the corresponding transition probabilities which are calculated by means of an independant-particle model (such as Hartree-Fock) are generally of the order of 10 to 1000 times larger than the observed data. For the isoelectronic sequences of PI and SI, we have shown, with the use of a parametrized potential, that the mixture of $3s3p^{m+1}$ and $3s^2 3p^{m-1} 3d$ configurations is responsible for the most important part of the discrepancy. The general procedure used for calculating transition probabilities has been described already in a previous paper given at the 2d International Conference on Beam Foil Spectroscopy. However, while for the noble gases, the angular part of the wave functions was obtained by a least squares fit of energy levels, the wave functions (including configuration mixing) here are determined completely from the central potential. The agreement between observed (especially by the beam foil technique) and calculated lifetimes for the $3s3p^{m+1}$ levels is generally good for the cases where comparisons are possible.

1 - Introduction

Theoretical atomic probabilities computed by means of a single-configuration model are frequently rendered very unreliable by cancellation effects resulting from configuration-interaction mixing. A typical example is provided by the transitions $3s^2 3p^m - 3s3p^{m+1}$ for third-row metalloid atoms and ions. For these transitions there is a very large discrepancy between the experimental data and the theoretical values computed by Varsavsky [1] by means of the "screening approximation method" in a single configuration treatment. The calculated transition probabilities are of the order of 10 to 1000 times larger than the observed data. In the Mg I, Aℓ I and Si I isoelectronic sequences, many theoretical studies have shown the importance of configuration mixing effects on $3s^2 3p^m - 3s3p^{m+1}$ transition probabilities (for reference, see [2]). However there is no similar theoretical study available for the P I and S I isoelectronic sequences, if we except Beck and Sinanoğlu [3] who calculated two transition probabilities in the spectra of S II and Cℓ III, by the "non-closed shell many electron theory". This lack is particularly obvious since in recent years, many experimental studies have been carried out on these $3s^2 3p^m - 3s3p^{m+1}$ transitions in the P I and S I sequence, either on lifetimes of the $3s3p^{m+1}$ levels [4-9], or on transition probabilities [10-12].

The object of this contribution is to investigate, starting from an independant-particle model, the influence of nearly-degenerate configuration interaction on the determination of some $3s^2 3p^m - 3s3p^{m+1}$ transition probabilities in the spectra P I to K V and S I to Ca V. We review first the fundamental points of the method used for studying configuration

mixing and for calculating the wave-functions which are needed. Then the final results are reported and, whenever possible, comparison is made with experimental data. Finally, the accuracy of our theoretical values is discussed.

2 - Method and intermediate results.

The fundamental points of the method used for calculating transition probabilities has already been described in previous work [13,14] concerning noble gas spectra. However, whereas for noble gases, intermediate coupling and configuration mixing were obtained by means of an empirical study of configurations, here the wave-functions (including configuration-interaction mixing) were evaluated by means of a parametrized central field potential according to Klapisch's method [15,16]. Indeed the nearly-degenerate configuration interaction cannot be treated by the empirical method, because the number of parameters needed for the least-square fit adjustment is larger than the number of known levels.

2-1 Parametric potential method.

From a known central field potential depending on a few parameters, the wave-functions and energy levels can be evaluated by the use of perturbation theory. The parameters of the potential are determined by minimising the rms deviation (ΔE) between observed and calculated energies for some levels. The analytic formula of the potential was described in [15,16]. To study the $KL3s^2 3p^m$, $KL3s^2 3p^{m-1} n\ell$ and $KL3s3p^{m+1}$ configurations of the spectra of the P I and S I sequences, we choose a potential depending on four parameters : two parameters referring to the

effects of shells K and L , one parameter referring to the closed subshell 3s and one parameter referring to the effects of the (m-1) 3p electrons . Indeed this potential, thougth not well suited for the KI $3s3p^{m+1}$ configuration (the 3s subshell is open), yields the best results when we consider the spectrum as a whole.

The theoretical energies (including the electrostatic interaction and the spin-orbit coupling) are the eigenvalues of the perturbation matrix constructed with the LS coupled basis functions of several degenerate configurations. (The pure states of $3s^2 3p^{m-1} n\ell$ configuration are $|3p^{m-1}(S_1 L_1) n\ell\ SLJ\rangle$). The introduced configurations of the same parity as $3s^2 3p^m$ are $3s3p^{m-1} np$ (n=4,5,6) and $3p^6$; and the introduced configurations with the opposite parity are $3s3p^{m+1}$, $3s^2 3p^{m-1} ns$ (n=4,5,6) and $3s^2 3p^{m-1} nd$ (n=3,4,5 for P I sequence and n=3,4 for S I sequence). The computer programme [16]) which was used, does not allow one to study more than 200 levels simultaneously and we consider for the S I sequence only two $3s^2 3p^{m-1} nd$ configurations. Nevertheless, the effects of other excited $3s^2 3p^3 nd$ (up to n=8) is sometimes emphasized, by use of an extended basis including only odd configurations. It can be seen that the introduction of the configuration interaction between the $3s^2 3p^m$ and $3p^{m+2}$ configurations enables one to interpret the energy of the $3s^2 3p^m$ levels more accurately than when configuration mixing is neglected.

The experimental energies of known levels are tabulated in A. E. L. [17]). These tables are extended and sometimes corrected by more recent data : P I [18]), A IV and K V [19]), S I [20]), Cℓ II [21]), K IV and Ca V [22]). The levels chosen to optimize the potential are levels belonging to the configurations given above, for which the experimental energy is known.

For $3s3p^{m+1}$ and $3s^2 3p^{m-1}nd$ configurations, configuration-interaction and intermediate-coupling mixing of basis functions is so large that sometimes it is very difficult to assign an eigenvalue to an experimental energy ; we consider, for optimizing the potential, only the levels which are assigned without ambiguity. Sometimes we interchange the labels of two levels and also we do not take into account the levels for which the energy seems to be perturbed by the restriction of the basis.

The first table summarizes the various studies made with configurations of two parities. We notice that the rms deviation, though quite large, is never larger than 2% of the studied range ($\Delta\sigma$) of the spectrum. According to the choice of the set of levels used to optimize the potential, and the initial values of the parameters, we obtained for a given spectrum, several optimal potentials possessing different analytic formulae, but having similar numerical values. By comparing the wave-functions computed with these various potentials, we can estimate the uncertainty of our results.

2-2 Intermediate coupling and configuration interaction.

In all spectra we have studied, the mixing coming from spin-orbit coupling is very small.

The nearly-degenerate configuration interaction between the $3s3p^{m+1}$ and $3s^2 3p^{m-1}3d$ configurations is very strong as this is shown on table 2 where the square of the two largest components of some wave-functions are given. In the S I sequence the $3s3p^5\ {}^{2S+1}P_J$ level is mainly mixed with the $3p^3({}^2D)3d\ {}^{2S+1}P_J$ level corresponding to a $p^3({}^2D)$ parent term. The $3s3p^5\ {}^1P_1$ level of the S I spectrum is not put in the table because it is difficult to assign it to an eigenvalue without ambiguity. We notice that the $3s3p^5\ {}^1P_1$ levels of Cℓ II and A III spectra should be labelled

$3p^3(^2D)3d\ ^1P_1$. In the same way the $3p^3(^2D)3d\ ^2P$ label seems to be more exact for several $3s3p^4\ ^2P$ levels of the P I sequence. For the most highly ionized atoms, the $3s3p^{m+1}$ configuration is only mixed with the $3p^{m-1}3d$ configuration, whereas for the neutral or lightly ionized atoms $3s3p^{m+1}$ also interacts, but weakly, with $3p^{m-1}4d$ and $3p^{m-1}5d$. The configuration mixing between the $3s3p^{m+1}$ and $3s^23p^{m-1}ns$ configurations is always weak.

The $3s^23p^m$ configuration interacts very weakly with the $3s^23p^{m-1}np$ and $3p^{m+2}$ configurations. The values of the smallest components of the eigenvectors are very sensitive to the choice of optimal potential and thus they are very uncertain. It then seems better to consider the $3s^23p^m$ configurations as isolated and to treat the far configuration interaction by means of a second order treatment. When configuration mixing is neglected, the coupling of the $3s^23p^m$ levels is almost pure LS (99%).

2-3 Radial part of wave-functions.

The values of some radial integrals $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle| = |\int_0^\infty P_{n\ell}(r)rP_{n'\ell'}(r)dr|$ are given in table 3. These values are determined with an accuracy of 5-10 percent, except for $|\langle 3p|r|4d\rangle|$, the value of which, for a given spectrum, is very sensitive to the choice of the optimal potential.

3 - Transition probabilities and lifetimes

There is a very large difference between the transition probabilities computed with the two expression of the line-strength : S_r (dipole length) and S_∇ (dipole velocity). The best results are expected with S_r [23]) and actually it turns out that the values computed with S_r are in better agreement with experimental data than those calculated with S_∇ . In this work, only the results of length formulation will be given.

Only the multiplet transition probabilities [2]) are calculated ; since spin-orbit coupling plays a very small role, the branching ratios needed for calculating the probabilities of the components of a multiplet are practically the same as in the case of pure LS coupling.

3-1 Results and comparison with experimental data.

We studied the following transitions :

- $3s^2 3p^3\ ^4S - 3s3p^4\ ^4P$ in the P I sequence. (table 4)
- $3s^2 3p^3\ ^2D - 3s3p^4\ ^2D$ and $3s^2 3p^3\ ^2P - 3s3p^4\ ^2D$ in A IV. (table 5)
- $3s^2 3p^4 - 3s3p^5$ transitions with $\Delta S = 0$ in the S I sequence. (table 6 and 7)

For all these transitions, all $3p^{m-1}nd$ contributions to line-strength have the same sign, opposite to the sign of the $3s3p^{m+1}$ contribution. The absolute value of the sum of the $3p^{m-1}nd$ contributions is of the same order of magnitude as the $3s3p^{m+1}$ contribution and then an important cancellation effect appears. In the case of ions (except S II , Cℓ II and A III), the single $3s^2 3p^{m-1} 3d$ contribution tends to cancel the $3s3p^{m+1}$ contribution, whereas in neutral and weakly ionized atoms, the $3s^2 3p^{m-1} 4d$ and $3s^2 3p^{m-1} 5d$ contributions, though small, cannot be neglected. For all transitions the $3s^2 3p^{m-1} ns$ contributions to the line-strength are negligible.

We give in table 4 to 7 the transition probabilities computed either by neglecting configuration mixing (A_1) or by taking into account nearly-degenerate configuration interaction (A_{CI}) . We notice the smooth decrease of A_1/A_{CI} , along each isoelectronic sequence.

We also give the lifetimes of the $3s3p^4\ ^4P$ levels in the P I sequence, of the $3s3p^4\ ^2D$ level of A IV and of the $3s3p^5$ P levels in the S I sequence. As we shall see later, the accuracy of these values is approximately

30-50% . Whenever comparison with experimental data is possible, calculated and measured values are seen to be in good agreement (except perhaps for S I) and the improvment brought up by the treatment of configuration mixing is quite significant. The $3s^2 3p^3\ ^4S - 3s3p^4\ ^4P$ transition probabilities in Cℓ III spectrum computed in this work seems to be a little bit better than those calculated by Beck and Sinanoğlu [3] with S_r or S_∇ .

3-2 Discussion of the accuracy.

The uncertainty of computed values mainly arises from the following considerations :

- The larger the cancellation effects, the poorer the accuracy.
- Uncertainty in the $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|$ values.
- Uncertainty in the coefficients of the expansion of the wavefunctions $\Psi(3s3p^{m+1})$; these coefficients depend on the choice of the optimal potential and are affected by the restriction of the basis. The largest uncertainty is found in the smallest components.
- Errors arising from the neglect of far configuration interaction effects on the $3s^2 3p^m$ configuration . The influence of the mixing between the $3s^2 3p^m$ and $3s^2 3p^{m-1} np$ configurations is probably more important in the neutral atom spectra than in the ionic spectra. In effect, the configuration mixing introduces in the line-strength expression some radial integrals like $|\langle 4p|r|3d\rangle|$ or $|\langle 5p|r|4d\rangle|$ which are, only in the case of neutral atoms, much larger than $|\langle 3p|r|3s\rangle|$ and $|\langle 3p|r|3d\rangle|$. Second order treatment of these interactions was not carried out, because with the other sources of error which remain, it is not possible to test the improvment that could thus be obtained.

- Errors arising from the fact we neglect the configuration interactions corresponding to excitation of electrons from K and L shells. Beck and Sinanoğlu [3] have shown the importance of these effects but their method cannot be compared to ours which probably partly takes into account correlation effects through the use of the central potential.

Taking into account these various sources of error we estimate that the accuracy for the ionic transition probabilities (except for $3s^2 3p^4\ ^1S_0 - 3s3p^5\ ^1P_1$) is about 30-50% . The transitions probabilities in neutral atom spectra are less significant, because the far configuration interaction are probably more important and the $3p^{m-1}nd$ contributions ($n \geq 4$) are not negligible and poorly determined. Moreover, in the case of S I , the cancellation is nearly complete and then the uncertainty is very large. The cancellation effects are also very large for the $3s^2 3p^4\ ^1S_0 - 3s3p^5\ ^1P_1$ transitions probabilities : moreover for these transitions the $3s3p^5\ ^1P_1$ contribution is cancelled by the $3p^3(^2P)3d\ ^1P_1$ contribution and the small expansion coefficient corresponding to $3p^3(^2P)3d\ ^1P_1$ is poorly determined. (Note that $\langle 3p^4\ ^1S_0 \| C^1 \| 3p^3(^2D)3d\ ^1P_1 \rangle = 0$) . Nevertheless the $3s3p^5\ ^1P_1$ lifetimes are very little affected by the uncertainty of $3s^2 3p^4\ ^1S_0 - 3s3p^5\ ^1P_1$ transition probabilities.

4 - Conclusion

This work presents a new and interesting utilization of the wavefunctions computed by means of the parametric potential method of Klapisch. In a case where a least square fitting cannot be used to study the near configuration interaction, this method allows us to obtain the expansion

of the $3s3p^{m+1}$ wave-functions in terms of basis functions corresponding to states of many nearly-degenerate configurations.

Whenever, comparison is possible, the computed and measured lifetimes are in good agreement ; when experimental data do not exist, we expect that our computed values are good approximation of the true values, or at least better than those obtained by neglecting the strong interaction between the $3s3p^{m+1}$ and $3s^2 3p^{m-1} 3d$ configurations.

References

[1] C. M. Varsavsky, Astrophys. J Suppl. Ser. 6 (1961) 75

[2] W. L. Wiese, M. H. Smith, B. M. Miles, NSRDS (1969) NBS 22
National Bureau of Standards (Washington D. C.)

[3] D. R. Beck and O. Sinanoğlu, Phys. Rev. Letters 28 (1972) 945

[4] E. H. Pinnington, B. Curnutte and M. Dufay, J. Opt. Soc. Am. 61 (1971) 978

[5] H. G. Berry, R. M. Schectman, I. Martinson, W. S. Bickel and S. Bashkin,
J. Opt. Soc. Am. 60 (1970) 335

[6] S. Bashkin and I. Martinson, J. Opt. Soc. Am. 61 (1971) 1686

[7] D. G. Irwin, J. A. Kernaham, C. C. Lin and A. E. Livingston, preliminary results given at the Third E.G.A.S. Conference on Atomic Spectroscopy - Reading (1971)

[8] G. M. Lawrence, Phyd. Rev. 179 (1969) 134

[9] B. D. Savage and G. M. Lawrence, Astrophys. J. 146 (1966) 940

[10] D. Müller, Z. Naturforsch 23A (1968) 1707

[11] J. M. Bridges and W. L. Wiese, Phys. Rev. 159 (1967) 31

[12] M. H. Miller, Thesis Maryland (1968) and private communication

[13] M. Aymar, S. Feneuille and M. Klapisch, Nucl. Inst. and Meth. 90 (1970) 137

[14] M. Aymar, Physica 57 (1972) 178

[15] M. Klapisch, Thèse Paris (1969)
and M. Aymar, M. Crance and M. Klapisch, J. de Phys. 31, Suppl. au n° 11-12, C4-141

[16] M. Klapisch, Comp. Phys. Com. 2 (1971) 239

[17]) Atomic Energy Levels, editor C. E. Moore, National Bureau of Standards

[18]) W. C. Martin, J. Opt. Soc. Am. 49 (1959) 1070

[19]) J. O. Ekberg and L. A. Svensson, Physica Scripta 2 (1970) 283
and B. C. Fawcett, A. H. Gabriel and P. A. H. Saunders,
Proc. Phys. Soc. 90 (1967) 863

[20]) L. R. Jakobsson, Ark. Fys. 34 (1966) 19
and B. Y. Toresson, Ark. Fys. 18 (1960) 417

[21]) V. Kaufman and L. J. Radziemski Jr, J. Opt. Soc. Am. 69 (1959) 227

[22]) L. A. Svensson, J. O. Ekberg, Ark. Fys. 37 (1967) 65
and A. H. Gabriel and B. C. Fawcett, Proc. Phys. Soc. 87 (1966) 825

[23]) A. F. Starace, Phys. Rev. 3 (1971) 1242

Tables

1 - Result of the parametric potential method.

2 - Values of some wave-functions expansion coefficients :

$$\Psi(3s3p^4\ {}^4P) = a_{sp^4}|3s3p^4\ {}^4P\rangle + a_{3d}|3p^2({}^3P)3d\ {}^4P\rangle + \ldots$$

$$\Psi(3s3p^5\ {}^{2S+1}P) = a_{sp^5}|3s3p^5\ {}^{2S+1}P\rangle + a_{3d}|3p^3({}^2D)3d\ {}^{2S+1}P\rangle + \ldots$$

3 - Radial integrals $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|$. (u. a.)

4 - $3s^2 3p^3\ {}^4S - 3s3p^4\ {}^4P$ transition probabilities in the P I sequence - Lifetimes of the $3s3p^4\ {}^4P$ levels.

5 - $3s^2 3p^3\ {}^2P - 3s3p^4\ {}^2D$ and $3s^2 3p^3\ {}^2D - 3s3p^4\ {}^2D$ transition probabilities in A IV - Lifetimes of the $3s3p^4\ {}^2D$ levels.

6 - $3s^2 3p^4\ {}^3P - 3s3p^5\ {}^3P$ transition probabilities in the S I sequence - Lifetimes of the $3s3p^5\ {}^3P$ levels.

7 - $3s^2 3p^4\ {}^1D_2 - 3s3p^5\ {}^1P_1$ and $3s^2 3p^4\ {}^1S_0 - 3s3p^5\ {}^1P_1$ transition probabilities in the S I sequence - Lifetimes of the $3s3p^5\ {}^1P_1$ levels.

Table 1

	P I	S II	Cℓ III	A IV	K V
ΔE (cm^{-1})	870	3 400	2 060	4 200	2 000
$\Delta E/\Delta\sigma$	1%	2%	0.8%	1.3%	0.5%
Number of configurations	11	8	7	5	4
Number of levels	97	65	62	38	17

	S I	Cℓ II	A III	K IV	Ca V
ΔE (cm^{-1})	1 100	2 500	2 400	5 400	5 100
$\Delta E/\Delta\sigma$	1.4%	1.3%	0.8%	1.5%	0.9%
Number of configurations	10	8	7	5	5
Number of levels	64	102	97	38	34

Table 2

		P I	S II	Cℓ III	A IV	K V
$\Psi(3s3p^4\ ^4P)$	$a^2_{sp^4}$	0.77	0.81	0.839	0.853	0.86
	a^2_{3d}	0.17	0.18	0.160	0.145	0.138

		S I	Cℓ II	A III	K IV	Ca V
$\Psi(3s3p^5\ ^3P)$	$a^2_{sp^5}$	0.50	0.70	0.73	0.76	0.77
	a^2_{3d}	0.26	0.20	0.17	0.16	0.16
$\Psi(3s3p^5\ ^1P)$	$a^2_{sp^5}$		0.33	0.40	0.46	0.49
	a^2_{3d}		0.53	0.50	0.45	0.43

Table 3

	P I	S II	Cℓ III	A IV	K V
$\lvert\langle 3p\rvert r\rvert 3s\rangle\rvert$	2.08	1.73	1.45	1.30	1.15
$\lvert\langle 3p\rvert r\rvert 4s\rangle\rvert$	1.45	0.87	0.64	0.54	0.44
$\lvert\langle 3p\rvert r\rvert 3d\rangle\rvert$	1.46	1.86	1.58	1.39	1.18
$\lvert\langle 3p\rvert r\rvert 4d\rangle\rvert$	0.9	0.2	0.08	0.1	0.2
$\lvert\langle 4p\rvert r\rvert 3d\rangle\rvert$	8.8	3.	1.	0.9	0.6

	S I	Cℓ II	A III	K IV	Ca V
$\lvert\langle 3p\rvert r\rvert 3s\rangle\rvert$	1.85	1.59	1.38	1.26	1.14
$\lvert\langle 3p\rvert r\rvert 4s\rangle\rvert$	1.26	0.84	0.65	0.56	0.46
$\lvert\langle 3p\rvert r\rvert 3d\rangle\rvert$	1.02	1.70	1.52	1.39	1.23
$\lvert\langle 3p\rvert r\rvert 4d\rangle\rvert$	0.7	0.5	0.3	0.1	0.02
$\lvert\langle 4p\rvert r\rvert 3d\rangle\rvert$	8.8	3.7	2.3	1.5	0.9

Table 4

	P I	S II	Cℓ III	A IV	K V
λ(Å)	1 676.6	1 256.1	1 011.3	84 .5	727.4
A_1 ($10^6 s^{-1}$)	620	1 030	1 370	1 880	2 320
A_{CI} ($10^6 s^{-1}$)	40	50	105	220	310
A_1/A_{CI}	15	20	13	8.5	7.5
τ_1 (ns)	1.6	1.0	0.7	0.5	0.4
τ_{CI} (ns)	25	20	9.5	4.5	3.2
$\tau_{exp.}$ [9]		25 ± 3			
$\tau_{exp.}$ [10]		15 ± 4			
$\tau_{exp.}$ [2]		25 ± 6			
$\tau_{exp.}$ [8]		22 ± 2		3.75 ± .4	
$\tau_{exp.}$ [6]			10.7 ± .8		
$\tau_{exp.}$ [4]				2.5 ± .5	
$\tau_{th.}$ [3]			r 5.4 ∇ 4.8		

Table 5

	λ(Å)	A_1 ($10^6 s^{-1}$)	A_{CI} ($10^6 s^{-1}$)	τ_1 (ns)	τ_{CI} (ns)	τ_{exp}	
$^2P - {}^2D$	900.	740	47	.24	2.3	2.7 ± .5	4)
$^2D - {}^2D$	800.	3 380	390			see	7)

Table 6

	S I	Cℓ II	A III	K IV	Ca V
λ(Å)	1 388.7	1 071.3	879.1	747.7	647.0
A_1 ($10^6 s^{-1}$)	1 700	2 800	3 800	5 100	6 500
A_{CI} ($10^6 s^{-1}$)	10	200 ± 100	370 ± 120	630	940
A_1/A_{CI}	170	14	10	8	7
τ_1 (ns)	.58	.35	.26	.20	.15
τ_{CI} (ns)	100	3.3<τ<10	2<τ<4	1.6	1.1
$\tau_{exp.}$ [8]		8.8 ± .3	3.6 ± .2		
$\tau_{exp.}$ [4]			3.0 ± .6		
$\tau_{exp.}$ [6]		7.5 ± .8			
$\tau_{exp.}$ [10]	830 ± 200				

Table 7

		Cℓ II	A III	K IV	Ca V
$^1D_2 - {}^1P_1$	λ(Å)	961.5	769.1	646.2	558.6
	A_1 ($10^6 s^{-1}$)	6 400	9 400	13 200	16 800
	A_{CI}($10^6 s^{-1}$)	130 ± 50	600 ± 150	1 400	2 200
	A_1 / A_{CI}	49	15	9	7.5
$^1S_0 - {}^1P_1$	λ(Å)	1 139.2	902.9	745.2	649.3
	A_1 ($10^6 s^{-1}$)	770	1 200	1 700	2 100
	A_{CI}($10^6 s^{-1}$)	<1	<1	30	50
	τ_1 (ns)	0.14	0.09	0.07	0.05
	τ_{CI}(ns)	4.7<τ<12.5	1.2<τ<2.2	0.7	0.4
	$\tau_{exp.}$ [8]		1.94 ± .1		
			see [7]		
	[4]		1.2 ± .2		

ANNEXE n° VI

Détermination théorique des probabilités de transition dans les spectres de S I et S II *

M. AYMAR

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S.II, 91405-Orsay, France

titre concis : Probabilités de transition de S I et S II .

* Cet article recouvre en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques soutenue le à Orsay et enregistrée au C.N.R.S. sous le N°

Synopsis :

Spontaneous emission transition probabilities are calculated in intermediate coupling for various transitions in the spectra of S I and S II . In the S I spectrum we consider all transitions between the configurations $3p^4$, $3p^3 4p$, $3p^3 4s$, $3p^3 3d$ and $3p^3 5s$. In the S II spectrum we consider all transitions $3p^2 4s \rightarrow 3p^3$ and $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$ and a few $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 3d$ transitions. The radial part of wave functions is obtained by means of a parametrized central potential while the angular part is provided by a least-square fit procedure on energy levels. In the S I spectrum, the effects of the nearly-degenerate configuration interaction $3p^3 3d - 3p^3 4s$ are investigated and it appears that the effects are particularly significant for the resonance transitions $3p^3 4s \rightarrow 3p^4$. The theoretical transition probabilities are compared with values obtained in previous theoretical studies and experimental data. Whenever comparison is possible, the agreement between calculated and observed transition probabilities is usually rather good in view of the precision of experimental data. The agreement between theory and experiment for the $3p^3 4s \rightarrow 3p^4$ transitions of S I and $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$ transitions of S II is in this work better than in earlier studies.

1 - Introduction

Récemment, nous avons présenté et discuté une nouvelle méthode de détermination théorique des probabilités de transition dipolaire électrique [1,2]. Les résultats satisfaisants obtenus dans les spectres des gaz rares nous ont amenés à étendre cette méthode à d'autres spectres.

Nous donnons ici les valeurs des probabilités de transition obtenues dans les spectres de S I et S II ; la connaissance de ces valeurs présente un grand intérêt en astrophysique. Jusqu'à présent la plupart des calculs ont uniquement été menés en couplage LS pur, les intégrales radiales dipolaires étant déterminées dansl'approximation de Coulomb [3,4]. Dans S I , seules les transitions ultraviolettes $3p^3 4s \rightarrow 3p^4$ ont donné lieu à deux études théoriques [5,6] en couplage intermédiaire, mais l'accord entre les résultats obtenus n'est pas satisfaisant. Dans S II les probabilités de transition $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$ calculées par Garstand [7] également en couplage intermédiaire ne sont pas toutes en bon accord avec les valeurs expérimentales [8,9].

Dans cette étude, nous calculons les probabilités de transition en couplage intermédiaire, les intégrales radiales dipolaires électriques étant obtenues à partir d'un potentiel central paramétrique. Les probabilités de transition sont obtenues à partir de l'expression de la force de raie dépendant de la longueur du dipole.

Les transitions $3s3p^{m+1} \rightarrow 3s^2 3p^m$ ont été étudiées dans une publication antérieure [10] et nous ne nous intéressons pas ici aux transitions faisant intervenir les configurations $3s3p^{m+1}$.

2 - Rappels théoriques

2.1 - Fonctions d'onde.

La partie radiale des fonctions d'onde est obtenue grâce à la méthode du potentiel paramétrique de Klapisch [11,12]. Les paramètres du potentiel central sont optimisés en minimisant l'écart quadratique moyen entre les énergies théoriques et les énergies expérimentales d'un certain nombre de niveaux appartenant aux configurations les plus basses du spectre considéré. Les énergies théoriques sont les valeurs propres de la matrice de perturbation construite sur les états purs LS des configurations supposées quasi-dégénérées. (Les états purs des configurations $3p^{m-1}n\ell$ sont notés $|3p^{m-1}(S_1L_1)n\ell\ SLJ\rangle$). Le choix de la forme analytique du potentiel et des niveaux servant à l'optimisation est décrit dans [10].

Le développement des fonctions d'onde sur les fonctions de base de une ou plusieurs configurations est obtenu par la méthode empirique de Racah [13]. Lorsque cette méthode tombe en défaut (nombre de paramètres supérieur au nombre de niveaux) nous utilisons parfois les fonctions d'ondes obtenues à partir du potentiel central optimal.

2.2 - Validité de la méthode :

Les limitations à la méthode, essentiellement dues à l'interaction de configuration, ont été discutées dans [1]) et seuls quelques brefs rappels sont donnés ici. L'influence de l'interaction entre les configurations $\Phi n\ell$ et $\Phi n_i\ell_i$ sur les valeurs des probabilités de transition $\Phi n\ell \rightarrow \Phi n'\ell'$ est dû d'une part à l'importance du mélange $\Phi n\ell - \Phi n_i\ell_i$ et d'autre part à l'importance relative de $|\langle n_i\ell_i|r|n'\ell'\rangle|$ par rapport à $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|$ (Φ représente les orbitales inchangées dans la transition). Ainsi pour des transitions entre configurations bien isolées et telles que $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|$ a une valeur relativement grande, les probabilités de transition calculées au premier ordre de perturbation (en

négligeant l'interaction de configuration) ont des valeurs satisfaisantes. Pour les transitions ne remplissant pas les conditions précédentes, un traitement au premier ordre n'est pas satisfaisant et il faut tenir compte de l'interaction de configuration, soit par un traitement explicite de l'interaction de configuration quasi-dégénérée, soit par un traitement au second ordre si le mélange des configurations est faible.

3 - Résultats intermédiaires :

3.1 - Intégrales radiales dipolaires

Suivant le choix des niveaux et des paramètres initiaux servant à l'optimisation du potentiel, pour chaque spectre on obtient plusieurs potentiels optimaux possédant des expressions analytiques différentes, mais des valeurs point par point voisines. Les variations relatives des $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|^2$ obtenus à partir de ces divers potentiels ne dépassent pas 10 à 20% .

Comme pour les gaz rares [1]) nous avons pour S I et S II étudié les variations de $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|$ en fonction des orbitales $n\ell$ et $n'\ell'$ en considérant l'ensemble des courbes $|\langle np|r|n'\ell'\rangle| = f(n'\ell')$ obtenues pour chaque orbitale np . Rappelons que les orbitales $n'\ell'$ paires sont classées suivant les valeurs décroissantes des énergies monoélectroniques $|\varepsilon_{n'\ell'}|$. Le réseau de courbes obtenu pour S I est tout à fait analogue à ceux obtenus pour les gaz rares (fig. 3 de la référence [1]) : $|\langle np|r|n'\ell'\rangle| = f(n'\ell')$ prend sa valeur maximale pour $n'\ell' = (n-1)d$; les intégrales de valeurs immédiatement inférieures sont $|\langle np|r|ns\rangle$ puis $|\langle np|r|(n+1)s\rangle|$. Le réseau de courbes obtenu pour S II est assez semblable à celui obtenu pour S I ; mais le maximum de la courbe $|\langle np|r|n'\ell'\rangle| = f(n'\ell')$ est moins accentué que pour S I et correspond

à $n'\ell' = ns$; les intégrales de valeurs immédiatement inférieures sont $|\langle np|r|nd\rangle|$ puis $|\langle np|r|(n-1)d\rangle|$.

Les valeurs des intégrales radiales dipolaires utilisées dans cette étude sont données dans le tableau 1.

3.2 - Couplage intermédiaire - Interaction de configuration.

A - L'importance du mélange des états purs des configurations les plus basses de chaque spectre peut être estimée en considérant les fonctions d'onde obtenues à partir des potentiels centraux optimaux ; ces fonctions d'onde sont les vecteurs propres des matrices donnant les énergies dans la méthode du potentiel paramétrique. Dans S I et S II le mélange des niveaux dû au couplage spin-orbite est très faible (<1%) tandis que le mélange dû à l'interaction coulombienne est parfois très important.

Précisons tout d'abord la notion de couplage intermédiaire pour les niveaux des spectres de S I et S II , non perturbés par l'interaction de configuration. Le couplage diffère plus ou moins du couplage LS pur suivant les configurations considérées : dans les configurations $3p^m$ et $3p^{m-1}ns$ il n'existe qu'un seul terme correspondant à un couple de valeur S et L donné et le couplage intermédiaire des niveaux, dû uniquement au couplage spin-orbite est très proche du couplage LS pur. Par contre les configurations $3p^{m-1}np$ et $3p^{m-1}nd$ possèdent plusieurs termes SL correspondant à des termes parents $3p^{m-1}S_1L_1$ différents ; le mélange des niveaux correspondant à ces termes, dû à l'interaction électrostatique est parfois important ; surtout entre les niveaux $|3p^{m-1}(^{2S_1+1}P)n\ell\ SLJ\rangle$ et $|3p^{m-1}(^{2S_1+1}D)n\ell\ SLJ\rangle$. Notons que, dans S I, le couplage des niveaux $|3p^3(^4S)n\ell\ SLJ\rangle$ non perturbés par l'interaction de configuration est très proche du couplage LS pur.

Le couplage de certains niveaux des configurations de S I et S II est en fait modifié par l'interaction électrostatique de configuration. On porte dans le tableau 2 les niveaux des configurations $3p^m$, $3p^{m-1}4p$, $3p^{m-1}ns$ $(n = 4,5)$ et $3p^{m-1}3d$ de chaque spectre pour lesquels d'une part l'énergie expérimentale est connue et d'autre part le mélange avec des niveaux appartenant à d'autres configurations est supérieur à 5% .

B - La méthode empirique nous donne alors la partie angulaire des fonctions d'onde nécessaires au calcul des probabilités de transition. Le couplage des niveaux étant très peu sensible à l'interaction spin-orbite, cette méthode n'est applicable que si le nombre de paramètres électrostatiques est inférieur au nombre de termes.

Dans les spectres de S I et S II , où les énergies expérimentales de beaucoup de niveaux ne sont pas connues, seules quelques configurations supposées isolées peuvent être étudiées par la méthode empirique. La valeur des paramètres (avec leurs écart-types) et la valeur des écarts quadratiques moyens (eqm.) obtenus pour les configurations $3p^m$, $3p^{m-1}4p$ et $3p^{m-1}4s$ de S I et S II sont indiquées dans le tableau 3. Nous avons en général introduit la correction effective $\alpha L(L+1)$ [14] rendant partiellement compte des interactions de configurations lointaines. Pour la configuration $3p^4$ de S I et les configurations $3p^3$ et $3p^2 4s$ de S II , la notion d'écart type et d'eqm. n'a pas de sens car nous avons autant de paramètres électrostatiques que de termes ; néanmoins nous pensons que le couplage ainsi obtenu est plus satisfaisant que le couplage pur car les paramètres ζ_{3p} ont des valeurs voisines de celles calculées à partir des potentiels centraux. Par ailleurs si le paramètre α n'est pas introduit dans l'interprétation empirique des configurations $3p^m$, les paramètres ζ_{3p} sont très mal déterminés.

Dans les spectres de S I et S II , la méthode empirique ne permet pas d'étudier l'interaction de configuration quasi-dégénérée par l'étude simultanée de plusieurs configurations. L'interaction de configuration quasi-dégénérée entre les configurations $3p^3 4s$ et $3p^3 3d$ de S I n'est pas négligeable (tableau 2) et de plus pour une orbitale 3p ou 4p donnée les intégrales $|\langle np|r|4s\rangle|$ et $|\langle np|r|3d\rangle|$ de S I ont le même ordre de grandeur (tableau 1) ; par suite l'influence du mélange de configuration $3p^3 4s - 3p^3 3d$ sur les valeurs des probabilités de transition $3p^3 n\ell \rightarrow 3p^4$ et $3p^3 n\ell \leftrightarrow 3p^3 4p$ ($n\ell = 4s, 3d$) peut être importante. Les fonctions d'ondes des niveaux $3p^3 4s$ et $3p^3 3d$ obtenues par la méthode du potentiel paramétrique sont imprécises, car les écarts d'énergie entre les multiplets d'énergie voisine sont mal représentés. Pour obtenir les fonctions d'onde nous préférons faire une étude empirique approchée de $3p^3(4s+3d)$ en fixant certains paramètres aux valeurs calculées à partir du potentiel central. On sait [15]) que les paramètres associés aux intégrales d'échange $G^k(3p,3d)$ comprennent une grande partie effective rendant partiellement compte des interactions de configurations lointaines. Si on fixe ces paramètres aux valeurs calculées à partir du potentiel central l'écart entre les multiplets $3p^3(^4S)3d\ ^3D$ et ^5D est mal représenté. Comme il n'est pas possible de laisser varier librement ces paramètres nous fixons arbitrairement leur rapport à la valeur obtenue à partir du potentiel central. Le couplage ainsi obtenu, quoique probablement assez imprécis permet de voir l'influence des mélanges $3p^3(^2D)4s\ ^3D_J - 3p^3(^4S)3d\ ^3D_J$ et $3p^3(^2P)4s\ ^1P_1 - 3p^3(^2D)3d\ ^1P_1$ sur les valeurs des probabilités de transition. Dans la réf.[10]) nous avons vu que les niveaux $3p^3 3d$ P et $3s3p^5$ P sont fortement mélangés ; puisque ici nous négligeons ce mélange, l'incertitude sur les fonctions d'onde

des niveaux $3p^3 4s\ P$ est certainement supérieure à l'incertitude sur les fonctions d'onde des autres niveaux de $3p^3 4s$.

L'interaction de configuration entre les configurations $3p^2 4p$ et $3p^2 5p$ de S II (tableau 2) influe probablement peu sur les valeurs des probabilités de transition $3p^2 4p - 3p^2 n\ell$ ($n\ell = 3d, 4s$) car pour $n\ell$ donné $|\langle 5p|r|n\ell\rangle|$ a une valeur très inférieure à $|\langle 4p|r|n\ell\rangle|$. Nous n'avons donc pas cherché à obtenir le couplage des niveaux de la configuration $3p^2 4p$ de S II tenant compte du mélange entre les configurations $3p^2 4p$ et $3p^2 5p$.

La méthode du potentiel paramétrique permet d'obtenir, de manière plus imprécise que la méthode empirique, le couplage des niveaux. Néanmoins nous utilisons les fonctions d'onde calculées à partir du potentiel central pour quelques niveaux non perturbés par l'interaction de configuration, appartenant aux configurations $3p^3 5s$ de S I et $3p^2 3d$ de S II qui n'ont pu être étudiées par la méthode empirique.

4 - Probabilités de transition

4.1 - Pour toutes les transitions indiquées sur la fig. 1 nous avons calculé les probabilités de transition au premier ordre (A_1) ; pour les transitions de S I indiquées en pointillé nous avons aussi calculé les probabilités de transition en tenant compte de l'interaction de configuration $3p^3(4s+3d)$ (A_{IC}) . Le traitement au second ordre des interactions de configurations lointaines n'a jamais été réalisé, car pour aucune transition nous ne disposons de résultats expérimentaux suffisamment précis pour juger l'amélioration apportée par un tel traitement.

Les probabilités de transition des raies interdites en couplage LS pur, en particulier celles des raies correspondant à $\Delta S \neq 0$, ont souvent des valeurs faibles, très souvent inférieures à $1.10^6\ s^{-1}$. De plus

ces valeurs sont très sensibles au couplage des niveaux et par conséquent leur détermination est imprécise. La plupart de ces valeurs ne sont pas données dans cette étude.

4.2 - Raies de résonance

A - Transitions $3p^3 4s \rightarrow 3p^4$ de S I (tableau 4)

Les probabilités de transition A_1 obtenues en négligeant l'interaction de configuration quasi-dégénérée $3p^3(4s+3d)$ peuvent être comparées aux valeurs théoriques obtenues par Lawrence [5]) et par Gruzdev [6]) . Lawrence utilise des fonctions d'onde angulaires différentes des nôtres et une valeur expérimentale de $\sigma^2 = 0,5$ * très voisine de notre valeur $\sigma^2 = 0,525$. Les probabilités de transition ainsi calculées sont très voisines de celles que nous avons obtenues, sauf pour la transition $3p^3 4s\ ^1P_1 \rightarrow 3p^4\ ^1S_0$; pour cette transition l'accord entre notre valeur (trois fois plus faible que celle de Lawrence) et la valeur expérimentale de Müller [16]) est plus satisfaisant. Les probabilités de transition calculées par Gruzdev à partir des fonctions d'onde angulaires identiques à celles que nous avons utilisées, mais avec $\sigma^2 = 0,22$ semblent trop faibles pour interpréter les résultats expérimentaux. Remarquons enfin que la valeur de σ^2 utilisée dans nos calculs est en bon accord avec la valeur théorique $\sigma^2 = 0,494$ obtenue par Lawrence dans [17]) grâce à une méthode analogue à l'approximation de Coulomb de Bates et Damgaard [19]) mais avec un potentiel de Thomas Fermi.

A l'exception de la transition $3p^3 4s\ ^3P_0 - 3p^4\ ^3P_1$ l'introduction de l'interaction de configuration $3p^3(3d+4s)$ améliore sensiblement

---

* $\sigma^2 = |\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|^2 / (4\ell_>^2 - 1)$ où $\ell_> = \sup(\ell, \ell')$

l'accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de Müller [16] : si on écarte la transition citée ci-dessus, l'eqm. $\overline{\Delta A}$ entre les valeurs expérimentales et théoriques décroît de $70 \times 10^6 s^{-1}$ à $22 \times 10^6 s^{-1}$. L'influence de l'interaction de configuration est particulièrement sensible pour les transitions $3p^3 4s\ ^3D_J \rightarrow 3p^4\ ^3P_J$: un mélange inférieur à 10% réduit de moitié les valeurs des probabilités de transition.

B - Transitions $3p^3 3d \rightarrow 3p^4$ et $3p^3 5s \rightarrow 3p^4$ de S I (tableau 5)

Compte tenu de l'incertitude de 25% sur les valeurs expérimentales de Müller [16] les valeurs des probabilités de transition $3p^3(^4S)3d\ ^3D \rightarrow 3p^4\ ^3P$ calculées en tenant compte ou non de l'interaction de configuration sont en accord avec les valeurs expérimentales.

C - Transitions $3p^2 4s \rightarrow 3p^3$ de S II (tableau 6)

Seules les probabilités de transition $3p^2 4s\ ^2P - 3p^3\ ^2P$ ont été mesurées par Müller [16]. Pour ce multiplet, les probabilités de transition théoriques ont des valeurs intermédiaires entre les valeurs de Müller et ces mêmes valeurs renormalisées par Wiese [3]. L'incertitude théorique liée à la valeur σ^2 est d'environ 15% .

4.3 - Raies visibles et infrarouges.

A - Spectre de S I (tableau 7)

Le couplage des niveaux $|3p^3(^4S)n\ell\ SLJ\rangle$ (excepté $|3p^3 3d\ ^3D_J\rangle$) étant proche du couplage LS pur les valeurs des probabilités de transition $3p^3(^4S)n\ell \rightarrow 3p^3(^4S)n'\ell'$ sont peu sensibles aux effets dûs au couplage intermédiaire ou à l'interaction de configuration ; les valeurs A_1 sont proportionnelles aux valeurs théoriques obtenues par Lambert et Warner [4] en couplage pur avec des σ^2 déterminés dans l'approximation

de Coulomb. Nos valeurs sont supérieures à ces dernières : facteur 1,4 pour les transitions entre quintuplets et facteur 1,2 pour les transitions entre triplets. Pour les transitions $3p^3(^4S)4p \rightarrow 3p^3(^4S)4s$, l'accord théorie-expérience est aussi satisfaisant dans notre étude que dans [4]).

Les valeurs des probabilités de transition $3p^2(^2D)4p \rightarrow 3p^2(^2D)4s$ sont plus sensibles au couplage intermédiaire et au mélange de configuration $3p^3 4s - 3p^3 3d$. Néanmoins les effets de l'interaction de configuration sur la détermination de ces probabilités de transition sont plus faibles pour ces transitions que pour les raies de résonance : en effet l'interaction de configuration mélange essentiellement les niveaux $3p^3(^2D)4s\ ^3D_J$ aux niveaux $3p^3(^4S)3d\ ^3D_J$ et ^5D_J correspondant à un terme parent différent ; les faibles composantes des fonctions d'ondes des niveaux $3p^3(^2D)4s\ ^3D_J$ dûs au mélange ne contribuent pas à l'expression de la force de raie et les probabilités de transition A_{IC} sont en général simplement un peu plus faibles que les probabilités de transition A_1 . Aucun résultat expérimental ne permet d'apprécier l'amélioration éventuelle de nos calculs théoriques par rapport aux travaux de Lambert et Warner [4]).

B - Transitions $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$ de S II (tableau 8)

Nous comparons les valeurs théoriques des probabilités de transitions calculées soit en couplage LS pur (A_{LS}) soit en couplage intermédiaire (A_1 : ce travail, A_2 : Garstand [7])) aux valeurs expérimentales de Miller [8]) et de Bridges et Wiese [9]). Les trois séries de valeurs théoriques ont été calculées en utilisant la valeur $\sigma^2 = 6,84$ obtenue à partie du potentiel central. Pour certains multiplets les probabilités de transitions théoriques A_1 et A_2 sont très différentes [23]) et les valeurs A_1 semblent être en meilleur accord avec les valeurs expérimentales. Pour les

transitions $3p^3(^3P)4p \rightarrow 3p^2(^3P)4s$ nous avons calculé les eqm. $\overline{\Delta A}$ entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de Miller [8] : les valeurs théoriques A_1 sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales que les valeurs théoriques A_{LS} ou A_2 et compte tenu de l'incertitude expérimentale supérieurs à 20%, l'accord entre les valeurs théoriques A_1 et les valeurs expérimentales [8] est très satisfaisant puisque $\overline{\Delta A}_1$ représente environ un quart de la valeur quadratique moyenne expérimentale.

La dispersion entre les diverses probabilités de transition mesurées pour la raie 5454Å est grande. La transition correspondante ayant lieu entre deux niveaux de couplage quasiment LS pur, l'incertitude théorique liée à la valeur de la probabilité de transition est dû à l'incertitude sur la valeur de σ^2 : 10% ; il semble donc que les valeurs expérimentales [8,9] soient trop grandes.

C - Transitions $3p^24p \rightarrow 3p^23d$ de S II (tableau 9)

La valeur de $|\langle 4p|r|3d\rangle|^2$ est très sensible au choix du potentiel optimal et l'incertitude théorique liée à cette valeur vaut environ 20%. Néanmoins excepté pour la transition $3p^2(^3P)4p\ ^4D_{5/2} \rightarrow 3p^2(^3P)3d\ ^4F_{3/2}$ les valeurs théoriques sont en accord avec les valeurs expérimentales de Miller [8] et de Bridges et Wiese [9].

Conclusion

Nous n'avons pas réalisé l'étude théorique des autres transitions visibles et infrarouges des spectres de S I et S II pour lesquelles des probabilités de transition ont été mesurées [8,9,16,21,24] : ces transitions, en effet, mettent en jeu des valeurs de $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|$ assez faibles et le manque de données expérimentales concernant les énergies

des niveaux ne nous permet pas d'obtenir par la méthode empirique le couplage des niveaux qui tient compte du mélange entre configurations quasi-dégénérées ; un simple calcul au premier ordre fournirait alors probablement des résultats peu satisfaisants.

Peu de résultats expérimentaux précis ont permis de juger de la qualité de nos calculs théoriques. Néanmoins, lorsque ceux-ci existent l'accord théorie expérience est satisfaisant. Dans S I nous avons pu étudier l'influence de l'interaction de configuration quasi-dégénérée $3p^3(4s+3d)$ sur la détermination des probabilités de transition ; l'introduction de ce mélange de configuration améliore sensiblement la détermination des probabilités de transition $3p^3 4s - 3p^3 3d$. Dans S II nous avons pu améliorer la détermination en couplage intermédiaire des probabilités de transition $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$.

Nous avons calculé les probabilités de transitions d'un certain nombre de raies pour lesquelles on ne dispose d'aucune valeur expérimentale ou théorique et nous pensons que l'on peut avoir une certaine confiance dans ces valeurs théoriques prédites.

Références

1 - Aymar, M., Physica 57 (1972) 178.

2 - Aymar, M., Feneuille, S., Klapisch, M., Nuclear Instrum. and Methods 90 (1970) 137.

3 - Wiese, W. L., Smith, M. H., Miles, B. M., 1969, NSRDS. NBS. National Bureau of Standards (Washington D. C.).

4 - Lambert, D. L., Warner, B., Mon. Not. R. Astr. Soc. 138 (1967) 181.

5 - Lawrence, G. M., Astrophys. J. 148 (1967) 261.

6 - Gruzdev, P. F., Opt. and Spectrosc. 28 (1969) 334.

7 - Garstand, R. H., Mon. Not. R. Astr. Soc. 114 (1954) 118.

8 - Miller, M. H., Thesis Maryland (1968) ; communication personnelle (1972).

9 - Bridges, J. M., Wiese, W. L., Phys. Rev. 159 (1967) 31.

10 - Aymar, M., Nuclear Instrum. and Methods (proceedings of the third international conference on Beam Foil Spectroscopy - Tucson Arizona - October 1972) à paraître.

11 - Klapisch, M., Thèse Paris (1969) - Comp. Phys. Com 2 (1971) 239.

12 - Aymar, M., Crance, M., Klapisch, M., J. Physique 31 - supp C 4 (1970) 141.

13 - Racah, G., Cours au Collège de France (Paris [illegible])

14 - Trees, R. E., Phys. Rev. 83 (1951) 1089.

15 - Feneuille, S., Klapisch, M., Koenig, E. and Liberman, S., Physica 48 (1970) 571.

16 - Müller, D., Z. Naturforsch. 23A (1968) 1707.

17 - Lawrence, G. M., Astrophys. J. 147 (1967) 293.

18 - Savage, B. D., Lawrence, G. M., Astrophys. J. 146 (1966) 940.

19 - Bates, D. R., Damgaard, A., Phil. Trans A240 (1949) 101.

20 - Foster, E. W., J. Physics B 3 (1970) L145.

21 - Schulz-Gulde, E., Z. Physik 245 (1971) 308.

22 - Clark, J.H., Head, C. E., Bull. Am. Phys. Soc. II 15 (1970) 1375.

23 - Garstand, R. H., Communication personnelle :

Il semble que dans la réf. [7]) les signes de certains éléments de matrice de l'opérateur dipolaire électrique en couplage LS soient inexacts.

24 - Foster, E. W., Proc. Phys. Soc., A90 (1967) 275.

Légende des Tables et Figure :

Tables

1 - Intégrales radiales dipolaires $|\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle|$ (u. a.) .

2 - Interaction de configuration quasi-dégénérée.

3 - Etude empirique des configurations (paramètres et eqm. en cm^{-1}).

4 - Probabilités de transition $3p^3 4s \rightarrow 3p^4$ de S I ($10^6 s^{-1}$).

(Pour les transitions repérées par * on calcule les probabilités de transition pondérées correspondant à plusieurs transitions d'un multiplet).

5 - Probabilités de transition $3p^3 3d \rightarrow 3p^4$ et $3p^3 5s \rightarrow 3p^4$ de S I ($10^6 s^{-1}$).

6 - Probabilités de transition $3p^2 4s \rightarrow 3p^3$ de S II ($10^6 s^{-1}$).

7 - Probabilités de transition $3p^3 n\ell \rightarrow 3p^3 n'\ell'$ de S I ($10^6 s^{-1}$).

8 - Probabilités de transition $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$ de S II ($10^6 s^{-1}$).

a) autres valeurs de A pour la raie $\lambda = 5\ 454$ Å

A expérimental : 78 [20] ; 71 [21] ; 75 [22]

A théorique : 78 [3]

b) durée de vie de $^4P_{5/2}$: ce travail $\tau = 9,2$ ns

[22] $\tau = 10,6 \pm 0,8$ ns

9 - Probabilités de transition $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 3d$ de S II ($10^6 s^{-1}$).

Figure

1 - Transitions étudiées dans S I et S II .

Tableau 1

S I

	3p	4p
4s	1,26	6,64
3d	1,02	8,77
5s	0,43	5,78

S II

	3p	4p
3d	1,86	3,06
4s	0,87	4,53

Tableau 2

	niveau	mélangé à	% du mélange
S I	$3p^3(^2P)4s\ ^1P_1$	$3p^3(^2D)3d\ ^1P_1$	~ 10%
	$3p^3(^2D)4s\ ^3D_J$	$3p^3(^4S)3d\ ^3D_J$	< 8%
	$3p^3(^4S)3d\ ^3D_J$	$3p^3(^2D)4s\ ^3D_J$	< 8%
S II	$3p^2(^1D)4p\ ^2P_J$	$3p^2(^3P)5p\ ^2P_J$	< 8%
	^2D_J	^2D_J	
	$3p^2(^3P)3d\ ^4P_J$	$3p^24d\ ^4P_J$	
	^2P_J	$3s3p^4\ ^2P_J$	< 20%
	^2D_J	^2D_J	

Tableau 3

paramètres	S I $3p^4$	S II $3p^3$
A	22 164	24 456
$F^2(3p3p)$	36 773	40 742
ζ_{3p}	386	520
α	51	34
eqm.	(1)	(3)

	S I $3p^3 4p$	S II $3p^2 4p$
A	88 678 ± 18	139 502 ± 68
$F^2(3p3p)$	40 075 ± 35	42 788 ± 320
ζ_{3p}	386 fixé	560 ± 56
$F^2(3p4p)$	5 198 ± 123	9 116 ± 124
$G^0(3p4p)$	768 ± 7	2 145 ± 35
$G^2(3p4p)$	966 ± 26	1 745 ± 109
ζ_{4p}	26 fixé	100 fixé
α	0 fixé	38 ± 8
eqm.	20	79

	S I $3p^3 4s$	S I $3p^3(4s+3d)$	S II $3p^2 4s$
A_{4s}	78 301 ± 60	78 706 ± 13	120 871
$F^2(3p3p)$	39 430 ± 114	40 021 ± 23	43 357
ζ_{3p}	386 fixé	386 fixé	526
$G^1(3p4s)$	1 977 ± 61	2 040 ± 12	3 276
α_{3p}	57 ± 10	53 ± 2	
A_{3d}		93 608 ± 16	
$F^2(3p3d)$		3 600 fixé	
$G^1(3p3d)$		3 155 ± 19	
$G^3(3p3d)$		1 728 (G^1/G^3 fixé)	
$R^2(ps,pd)$		-4 200 (fixé)	
$R^1(ps,dp)$		-1 400 (fixé)	
eqm.	76	16	(2)

Tableau 4

N° multiplet [3]	Transition	λ(Å)	A théorique		A exp. [16]
			A_1	A_{IC}	
5	$^5S_2 - {}^3P_2$	1 900,3	0,030	0,032	0,066
	$^5S_2 - {}^3P_1$	1 914,7	0,008	0,009	0,018
6	$^3S_1 - {}^3P_2$	1 807,3	404	383	400
	$^3S_1 - {}^3P_1$	1 820,3	233	220	230
	$^3S_1 - {}^3P_0$	1 826,2	76	72	72
	$^3S_1 - {}^3P$ *	1 813,7	713	675	{ 710 .67 [17]
7	$^3D_1 - {}^3P_2$	1 474,6	11,1	6,2	
	$^3D_1 - {}^3P_1$	1 483,2	142	75	
	$^3D_1 - {}^3P_0$	1 487,1	172	87	90
	$^3D_2 - {}^3P_2$	1 474,4	94	50	
	$^3D_2 - {}^3P_1$	1 483,0	234	116	
	$^3D_3 - {}^3P_2$	1 474,0	332	161	160
	$^3D_{1,2} - {}^3P_2$ *	1 477,4	63	33	37
	$^3D_{1,2} - {}^3P_1$ *	1 484,0	199	105	110
8	$^1D_2 - {}^3P_2$	1 444,3	2,1	3,0	2,6
	$^1D_2 - {}^3P_1$	1 452,6	0,20	3×10^{-4}	
9	$^3P_0 - {}^3P_1$	1 303,1	481	661	480
	$^3P_1 - {}^3P_2$	1 296,2	191	266	25
	$^3P_1 - {}^3P_1$	1 302,9	118	161	
	$^3P_1 - {}^3P_0$	1 305,9	174	236	
	$^3P_2 - {}^3P_2$	1 295,7	349	486	470
	$^3P_2 - {}^3P_1$	1 302,3	136	184	
10	$^1P_1 - {}^3P_2$	1 277,3	0,16	0,38	
	$^1P_1 - {}^3P_1$	1 283,8	0,001	0,058	
	$^1P_1 - {}^3P_0$	1 286,7	0,045	0,13	

Tableau 4 (suite)

11	$^3S_1 - {}^1D_2$	2 158,9	0,074	0,066	
12	$^3D_1 - {}^1D_2$	1 707,1	0,30	0,32	0,49
	$^3D_2 - {}^1D_2$	1 706,9	0,002	0,010	
	$^3D_3 - {}^1D_2$	1 706,4	0,19	0,11	0,12
13	$^1D_2 - {}^1D_2$	1 666,7	688	628	{ 580 667 17)
14	$^3P_1 - {}^1D_2$	1 472,5	0,31	0,39	
	$^3P_2 - {}^1D_2$	1 471,8	2,4	2,3	2,5
15	$^1P_1 - {}^1D_2$	1 448,2	583	726	670
16	$^3S_1 - {}^1S_0$	3 015,7	4×10^{-5}	7×10^{-5}	
17	$^3D_1 - {}^1S_0$	2 190,6	0,039	0,030	
18	$^3P_1 - {}^1S_0$	1 819,2	0,04	0,005	
19	$^1P_1 - {}^1S_0$	1 782,3	251	190	140

Tableau 5

N° [3]	Transition	λ(Å)	A théorique A_1	A théorique A_{IC}	A exp. [16]
4	$3p^3(^4S)3d \rightarrow 3p^4$				
	$^3D_1 - {}^3P_2$	1 425,2	10,8	13,5	
	$^3D_1 - {}^3P_1$	1 433,3	159	188	
	$^3D_1 - {}^3P_0$	1 436,9	211	242	210
	$^3D_2 - {}^3P_2$	1 425,2	97	117	
	$^3D_2 - {}^3P_1$	1 433,3	287	329	
	$^3D_3 - {}^3P_2$	1 425,1	389	454	
	$^3D_{1,2,3} - {}^3P_2$ *	1 425,2	216	279	190
	$^3D_{1,2,3} - {}^3P_1$ *	1 433,3	239	302	230
	$^3D - {}^3P$ *	1 429,1	386	450	{ 360 476 [17]
3	$^5D_3 - {}^3P_2$	1 472,9	0	42	
	$^5D_2 - {}^3P_2$	1 473,0	0	6,5	
	$^5D_2 - {}^3P_1$	1 481,7	0	17	
	$^5D_1 - {}^3P_2$	1 473,1	0	0,22	
	$^5D_1 - {}^3P_1$	1 481,7	0	3,6	
	$^5D_1 - {}^3P_0$	1 485,6	0	4,9	2,3
	$^5D_0 - {}^3P_1$	1 481,7	0	0,02	
	$^5D - {}^3P_2$ *	1 473,0	0	22	17
21	$3p^3(^4S)5s \rightarrow 3p^4$				
	$^3S_1 - {}^3P_2$	1 401,5	102		91
	$^3S_1 - {}^3P_1$	1 409,3	60		51
	$^3S_1 - {}^3P_0$	1 412,8	20		16

Tableau 6

N° [3]	Transition	λ(Å)	A_1 théorique	A exp. [16]	A exp. [3]
	$^4P_{1/2} - {}^4S_{3/2}$	912,7	677		
	$^4P_{3/2} - {}^4S_{3/2}$	910,5	681		
	$^4P_{5/2} - {}^4S_{3/2}$	906,9	690		
	$^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$	1 019,5	1 275		
	$^2P_{3/2} - {}^2D_{3/2}$	1 014,1	72		
	$^2P_{3/2} - {}^2D_{5/2}$	1 014,4	1 128		
3	$^2P_{1/2} - {}^2P_{1/2}$	1 131,0	345	460	27
	$^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$	1 131,7	141	180	110
	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	1 124,4	100	140	84
	$^2P_{3/2} - {}^2P_{3/2}$	1 125,0	461	540	310
	$^2D_{3/2} - {}^2D_{3/2}$	937,42	840		
	$^2D_{3/2} - {}^2D_{5/2}$	937,69	65		
	$^2D_{5/2} - {}^2D_{3/2}$	937,40	80		
	$^2D_{5/2} - {}^2D_{5/2}$	937,68	873		
	$^2D_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	1 030,9	183		
	$^2D_{3/2} - {}^2P_{3/2}$	1 031,40	77		
	$^2D_{5/2} - {}^2P_{3/2}$	1 031,39	221		
	$^4P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$	1 055,9	1,8		
	$^4P_{3/2} - {}^2D_{3/2}$	1 052,9	0,63		
	$^4P_{3/2} - {}^2D_{5/2}$	1 053,2	2,5		
	$^4P_{5/2} - {}^2D_{3/2}$	1 048,0	0,04		
	$^4P_{5/2} - {}^2D_{5/2}$	1 048,4	0,68		
	$^4P_{1/2} - {}^2P_{1/2}$	1 175,9	0,14		
	$^4P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$	1 176,6	0,26		
	$^4P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	1 172,2	0,11		
	$^4P_{3/2} - {}^2P_{3/2}$	1 172,9	0,60		
	$^4P_{5/2} - {}^2P_{3/2}$	1 166,9	0,0008		

Tableau 6 (suite)

$^2P_{1/2} - {}^4S_{3/2}$	885,4	0,40
$^2P_{3/2} - {}^4S_{3/2}$	881,3	0,64
$^2D_{3/2} - {}^4S_{3/2}$	882,8	0,05
$^2D_{5/2} - {}^4S_{3/2}$	882,8	0,29

Tableau 7

N° [3]	Transition	λ(Å)	A théorique A_1	A théorique A_{IC}	A théorique [4]	A exp. [9]	A exp. [3]
	$3p^3(^4S)4p \rightarrow 3p^3(^4S)4s$						
25	$^5P_1 - {}^5S_2$	9 237	37,7	37,7	25,5	39	28
	$^5P_2 - {}^5S_2$	9 228	37,8	37,8	26,6	39	28
	$^5P_3 - {}^5S_2$	9 213	38,0	38,0	26,9	41	30
26	$^3P_0 - {}^3S_1$	10 457	25,8	25,9	22,1		22
	$^3P_1 - {}^3S_1$	10 459	25,8	25,9	21,8		22
	$^3P_2 - {}^3S_1$	10 455	25,8	25,9	21,7		22
	$^3P - {}^3S^*$	10 456	25,8	25,9		30	22
	$3p^3(^2D)4p \rightarrow 3p^3(^2D)4s$						
	$^1P_1 - {}^1D_2$	11 602	16,1	19,0	16,5		
	$^3D_1 - {}^3D_1$	9 672,3	21,8	20,2	18,0		
	$^3D_1 - {}^3D_2$	9 680	7,0	6,0	5,9		
	$^3D_2 - {}^3D_1$	9 672,5	2,3	2,2	3,6		
	$^3D_2 - {}^3D_2$	9 681	25,5	22,2	16,3		
	$^3D_2 - {}^3D_3$	9 697	4,6	3,5	3,6		
	$^3D_3 - {}^3D_2$	9 633	0,9	0,8	2,6		
	$^3D_3 - {}^3D_3$	9 650	31,8	24,9	21,4		
	$^3F_2 - {}^3D_1$	9 437	32,5	29,7	21,6		
	$^3F_2 - {}^3D_2$	9 445	2,8	2,4	4,1		
	$^3F_2 - {}^3D_3$	9 461	0,01	0,01			
	$^3F_3 - {}^3D_2$	9 422	34,4	29,2			
	$^3F_3 - {}^3D_3$	9 438	1,1	0,8			
	$^3F_4 - {}^3D_3$	9 414	35,7	27,6			
	$^1F_3 - {}^1D_2$	10 636	24,6	25,3	19,7		
	$^3P_2 - {}^3D_1$	8 633,5	0,3	0,3	0,3		
	$^3P_2 - {}^3D_2$	8 655	6,0	5,0	4,9		
	$^3P_2 - {}^3D_3$	8 668	38,0	28,4	27,5		
	$^3P_1 - {}^3D_1$	8 627	10,7	9,4	8,2		
	$^3P_1 - {}^3D_2$	8 633,2	34,2	27,6	24,8		
	$^3P_0 - {}^3D_1$	8 617	45,1	39,0	33,3		

Tableau 7 (suite)

$3p^3(^4S)3d \rightarrow 3p^3(^4S)4p$				
$^5D_4 - {}^5P_3$	22 70[illegible]	5,31	5,32	3,69
$^5D_3 - {}^5P_2$	22 55[illegible]	3,62	3,23	2,47
$^5D_3 - {}^5P_3$	22 644	1,76	1,60	1,23
$^5D_2 - {}^5P_1$	22 507	1,91	1,80	1,29
$^5D_2 - {}^5P_2$	22 564	3,16	2,98	2,1[illegible]
$^5D_2 - {}^5P_3$	22 655	0,36	0,33	0,25
$^5D_1 - {}^5P_1$	22 519	4,09	4,0	2,77
$^5D_1 - {}^5P_2$	22 575	1,35	1,32	0,93
$^5D_0 - {}^5P_1$	22 526	5,44	5,44	3,79
$^3D_1 - {}^3P_0$	18 959	5,03	4,56	
$^3D_1 - {}^3P_1$	18 950	3,78	3,42	2,90
$^3D_1 - {}^3P_2$	18 962	0,25	0,22	
$^3D_2 - {}^3P_1$	18 946	6,80	6,18	
$^3D_2 - {}^3P_2$	18 959	2,26	2,05	
$^3D_3 - {}^3P_2$	18 945	9,08	8,26	
$3p^3(^4S)5s \rightarrow 3p^3(^4S)4p$				
$^5S_2 - {}^5P_1$	13 776	5,19		3,69
$^5S_2 - {}^5P_2$	13 795	8,60		
$^5S_2 - {}^5P_3$	13 830	11,9		
$^3S_1 - {}^3P_0$	15 476	2,01		1,77
$^3S_1 - {}^3P_1$	15 470	6,05		5,22
$^3S_1 - {}^3P_2$	15 478	10,0		8,27

Tableau 8

N° [3]	Transition	λ(Å)	A théorique A_{LS}	A théorique A_1	A théorique A_2 [7]	A exp. [8]	A exp. [9]
	$3p^2(^3P)4p \rightarrow 3p^2(^3P)4s$						
12	$^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$	7 967	9	10	8		
	$^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$	8 315	16	15	16		
8	$^4D_{1/2} - {}^4P_{1/2}$	5 474	70	73	73	87	86
	$^4D_{1/2} - {}^4P_{3/2}$	5 556	13	11	11	22	
	$^4D_{3/2} - {}^4P_{1/2}$	5 429	36	42	42	50	50
	$^4D_{3/2} - {}^4P_{3/2}$	5 510	44	40	40	45	46
	$^4D_{3/2} - {}^4P_{5/2}$	5 646	3,8	2,2	1,9		
	$^4D_{5/2} - {}^4P_{3/2}$	5 433	60	68	68	84	78
	$^4D_{5/2} - {}^4P_{5/2}$	5 565	24	17	17	18	20
	$^4D_{7/2} - {}^4P_{5/2}$	5 454	85	85	85	106	100 a)
9	$^4P_{1/2} - {}^4P_{1/2}$	4 943	19	15	15	22	
	$^4P_{1/2} - {}^4P_{3/2}$	5 010	91	94	87	73	
	$^4P_{3/2} - {}^4P_{1/2}$	4 925	48	51	27		
	$^4P_{3/2} - {}^4P_{3/2}$	4 992	15	33	9	29	
	$^4P_{3/2} - {}^4P_{5/2}$	5 103	47	27	70	22	
	$^4P_{5/2} - {}^4P_{3/2}$	4 924	35	24	25		b)
	$^4P_{5/2} - {}^4P_{5/2}$	5 032	76	81	84	69	87 b)
13	$^2D_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	5 647	64	57	68	57	
	$^2D_{3/2} - {}^2P_{3/2}$	5 819	12	9	7	10	12
	$^2D_{5/2} - {}^2P_{3/2}$	5 640	77	66	76	68	
11	$^4S_{3/2} - {}^4P_{1/2}$	4 657	23	9	38	16	
	$^4S_{3/2} - {}^4P_{3/2}$	4 716	44	29	55	26	34
	$^4S_{3/2} - {}^4P_{5/2}$	4 815	62	88	36	78	94
14	$^2P_{1/2} - {}^2P_{1/2}$	4 917	78	66	81	28	
	$^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$	5 047	36	36	32		
	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	4 886	20	17	13		
	$^2P_{3/2} - {}^2P_{3/2}$	5 014	91	84	97	72	
		($\overline{\Delta A}$	18	13	23)		

Tableau 8 (suite)

$3p^2(^1D)4p \rightarrow 3p^2(^1D)4s$

15	$^2F_{5/2} - {}^2D_{3/2}$	5 345,7	84	88	79	112		115
	$^2F_{5/2} - {}^2D_{5/2}$	5 345,7	6,0	2,2	11			
	$^2F_{7/2} - {}^2D_{5/2}$	5 321	91	92	92		105	116
16	$^2D_{3/2} - {}^2D_{3/2}$	5 201,0	88	75	90	77		
	$^2D_{3/2} - {}^2D_{5/2}$	5 201,3	10	13	8,6			
	$^2D_{5/2} - {}^2D_{3/2}$	5 212,6	6	1,8	12	95		
	$^2D_{5/2} - {}^2D_{5/2}$	5 212,6	91	85	86			
17	$^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$	4 552	147	123	146			
	$^2P_{3/2} - {}^2D_{3/2}$	4 524,7	15	21	13	100		
	$^2P_{3/2} - {}^2D_{5/2}$	4 524,9	134	115	136			

$3p^2(^1D)4p \rightarrow 3p^2(^3P)4s$

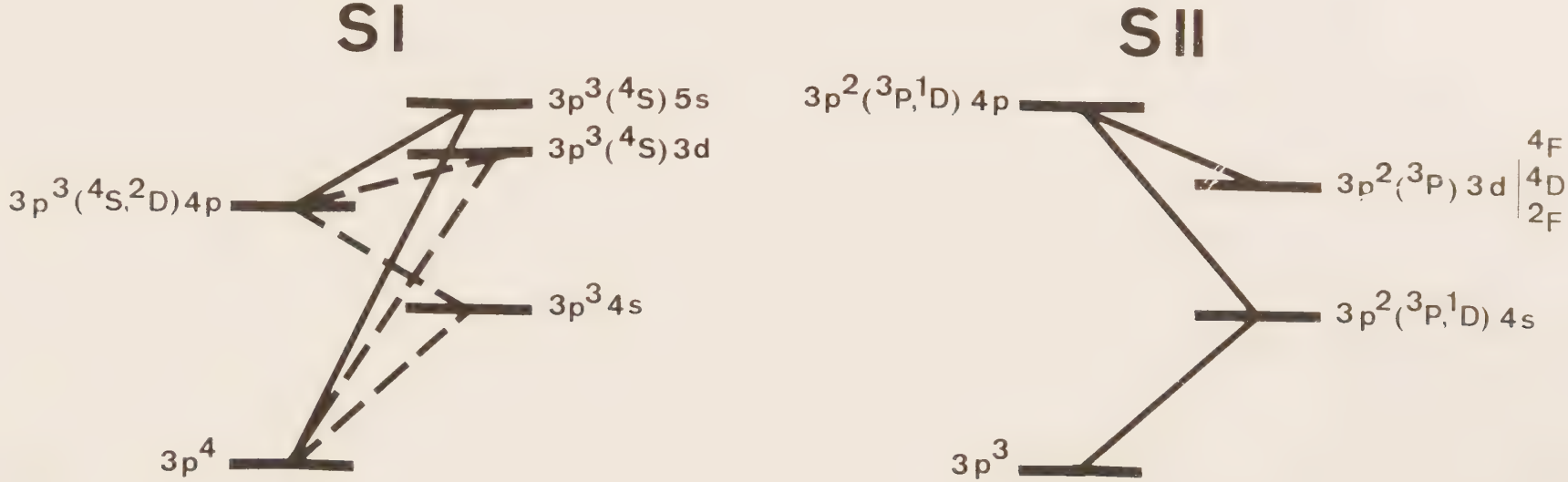
	$^2D_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	3 594	0	25
	$^2D_{3/2} - {}^2P_{3/2}$	3 663	0	4
	$^2D_{5/2} - {}^2P_{3/2}$	3 669	0	31
	$^2P_{1/2} - {}^2P_{1/2}$	3 272	0	20
	$^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$	3 329	0	13
	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	3 257	0	4
	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	3 314	0	28

Tableau 9

N° [3]	Transitions	λ(Å)	A_1 théorique	A exp. [8]	A exp. [9]	A exp. [3]
	$3p^2(^3P)4p \rightarrow 3p^2(^3P)3d$					
5	$^4D_{1/2} - {}^4F_{3/2}$	5 665	58	52	48	38
	$^4D_{3/2} - {}^4F_{3/2}$	5 617	12	10		8,3
	$^4D_{3/2} - {}^4F_{5/2}$	5 660	46	45	43	34
	$^4D_{5/2} - {}^4F_{3/2}$	5 537	0,6	9		6,6
	$^4D_{5/2} - {}^4F_{5/2}$	5 579	11	11		7,4
	$^4D_{5/2} - {}^4F_{7/2}$	5 640	48	39		
	$^4D_{7/2} - {}^4F_{5/2}$	5 467	0,3	<2		
	$^4D_{7/2} - {}^4F_{7/2}$	5 526	6	11		8,1
	$^4D_{7/2} - {}^4F_{9/2}$	5 606	54	38	40	30
	$^4D_{1/2} - {}^4D_{1/2}$	7 318	1,9			
	$^4D_{1/2} - {}^4D_{3/2}$	7 338	2,9			
	$^4D_{3/2} - {}^4D_{1/2}$	7 238	1,0			
	$^4D_{3/2} - {}^4D_{3/2}$	7 258	1,3			
	$^4D_{3/2} - {}^4D_{5/2}$	7 274	2,7			
	$^4D_{5/2} - {}^4D_{3/2}$	7 125	1,1			
	$^4D_{5/2} - {}^4D_{5/2}$	7 140	2,3			
	$^4D_{5/2} - {}^4D_{7/2}$	7 165	2,0			
	$^4D_{7/2} - {}^4D_{5/2}$	6 958	0,8			
	$^4D_{7/2} - {}^4D_{7/2}$	6 982	4,8			
6	$^4P_{1/2} - {}^4D_{1/2}$	6 398	19			
	$^4P_{1/2} - {}^4D_{3/2}$	6 414	17			
	$^4P_{3/2} - {}^4D_{1/2}$	6 370	2,0			
	$^4P_{3/2} - {}^4D_{3/2}$	6 385	12			
	$^4P_{3/2} - {}^4D_{5/2}$	6 398	20			
	$^4P_{5/2} - {}^4D_{3/2}$	6 275	1,0			
	$^4P_{5/2} - {}^4D_{5/2}$	6 286	7,5			
	$^4P_{5/2} - {}^4D_{7/2}$	6 305	27		23	18

Tableau 9 (suite)

7	$^2D_{3/2} - {}^2F_{5/2}$	6 313	30	26	20
	$^2D_{5/2} - {}^2F_{5/2}$	6 302	1,7		
	$^2D_{5/2} - {}^2F_{7/2}$	6 287	28		
	$3p^2(^1D)4p \rightarrow 3p^2(^3P)3d$				
	$^2F_{5/2} - {}^2F_{5/2}$	3 932	18		
	$^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$	4 007	3,1		
	$^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$	3 918	,7		
	$^2F_{7/2} - {}^2F_{7/2}$	3 993	19		
	$^2D_{3/2} - {}^2F_{5/2}$	3 853	18		
	$^2D_{5/2} - {}^2F_{5/2}$	3 860	1,9		
	$^2D_{5/2} - {}^2F_{7/2}$	3 932	16		


S I
$3p^3(^4S)5s$
$3p^3(^4S)3d$
$3p^3(^4S,^2D)4p$
$3p^3 4s$
$3p^4$
S II
$3p^2(^3P,^1D)4p$
^4F
^4D
^2F
$3p^2(^3P)3d$
$3p^2(^3P,^1D)4s$
$3p^3$

APPENDICES

Appendice A 1 - Spectre de Ar I

I	Probabilités de transition	$3p^5 5s \rightarrow 3p^5 4p$
II		$3p^5 3d \rightarrow 3p^5 4p$
III		$3p^5 5p \rightarrow 3p^5 3d$
IV		$3p^5 5p \rightarrow 3p^5 5s$
V	Durées de vie des niveaux	$3p^5 5p$.

A 1 - I Probabilités de transition $3p^5 5s \rightarrow 3p^5 4p$ de Ar I

($10^6 s^{-1}$)

Transitions (Paschen)	λ (μ)	$A_{th.}$ S_r	$A_{th.}$ S_∇	$A_{exp.}$ a)	$A_{exp.}$ b)
$2s_5$ - $2p_{10}$	1,068	9,86	5,95		
$2p_9$	1,249	13,2	11,0	11,6	
$2p_8$	1,273	1,96	1,70	1,23	
$2p_7$	1,355	0,34	0,34		
$2p_6$	1,383	2,35	2,43		
$2p_4$	1,578	0,021	0,028		
$2p_3$	1,618	0,17	0,24	0,139	
$2p_2$	1,674	0,31	0,47	0,348	
$2s_4$ - $2p_{10}$	1,048	3,78	2,20	2,74	
$2p_8$	1,246	11,1	9,22	9,95	
$2p_7$	1,323	5,33	4,99		
$2p_6$	1,350	2,56	2,51		
$2p_5$	1,518	1,17	1,44	1,45	
$2p_4$	1,536	0,38	0,48		
$2p_3$	1,574	0,044	0,059	0,033	
$2p_2$	1,627	0,067	0,094	0,034	
$2p_1$	2,032	0,10	0,22	0,179	
$2s_3$ - $2p_{10}$	0,929	5,35	2,45	3,66	3,1
$2p_7$	1,139	3,64	2,52	2,49	
$2p_4$	1,294	12,6	11,3	10,9	
$2p_2$	1,358	5,72	5,65		

A 1 - I (suite)

$2s_2 - 2p_{10}$	0,920	2,83	1,27	1,98	2,49
$2p_8$	1,069	0,15	0,093		
$2p_7$	1,125	0,23	0,16		
$2p_6$	1,144	2,12	1,48	1,56	
$2p_5$	1,262	0,35	0,30		
$2p_4$	1,275	2,66	2,31	2,18	
$2p_3$	1,301	11,5	10,4	10,2	
$2p_2$	1,337	3,34	3,2		
$2p_1$	1,599	1,42	1,93	2,06	

a) W. L. Wiese, J. M. Bridges, R. L. Kornblith and D. E. Kelleher
J. Opt. Soc. Am. 59 (1969) 1206.

b) C. H. Corliss and J. B. Shumaker Jr.
J. of Research of Nat. Bur. Std. 71A (1967)575 .

A 1 - II Probabilités de transition $3p^5 3d \rightarrow 3p^5 4p$ de Ar I

$(10^6 s^{-1})$

Transitions (Paschen)	λ (μ)	$A_{th.}$ S_r	S_∇	$A_{exp.}$ a)
$3d_6 - 2p_{10}$	1,322	13,2	11,8	9,1
$2p_7$	1,792	0,95	1,56	
$2p_4$	2,204	0,16	0,41	0,139
$2p_2$	2,397	0,55	1,62	1,406
$3d_5 - 2p_{10}$	1,296	11,9	10,3	8,26
$2p_8$	1,613	0,18	0,23	0,044
$2p_7$	1,745	0,19	0,30	
$2p_6$	1,792	1,28	2,11	
$2p_5$	2,099	0,51	1,15	
$2p_4$	2,134	0,082	0,19	0,134
$2p_3$	2,208	0,21	0,53	0,456
$2p_2$	2,314	0,17	0,47	0,183
$2p_1$	3,230	0,006	0, 33	
$3d'_4 - 2p_9$	1,372	17,5	16,9	
$3d_4 - 2p_9$	1,323	2,86	2,56	
$2p_8$	1,351	15,3	14,3	12,2
$2p_6$	1,474	0,17	0,19	0,099
$2p_3$	1,745	0,055	0,086	
$3d_3 - 2p_{10}$	1,244	8,71	6,88	5,51
$2p_9$	1,498	0,042	0,044	
$2p_8$	1,533	0,17	0,20	0,138
$2p_7$	1,652	0,41	0,57	0,293
$2p_6$	1,694	3,47	5,14	2,80
$2p_4$	1,997	0,11	0,23	
$2p_3$	2,062	0,70	1,53	0,444
$2p_2$	2,154	0,20	0,49	0,116

A 1 - II (suite)1

$3d_2$ - $2p_{10}$	0,995			
$2p_8$	1,117	1,42	1,00	1,07
$2p_7$	1,241	9,70	7,65	11,5
$2p_6$	1,264	0,094	0,077	
$2p_5$	1,410	7,09	7,22	4,81
$2p_4$	1,425	0,58	0,60	
$2p_3$	1,458	0,001	0,001	
$2p_2$	1,503	0,10	0,12	
$2p_1$	1,843	0,36	0,64	
$3d''_1$ - $2p_{10}$	1,072	0,003	0,001	
$2p_9$	1,256	0,37	0,30	0,14
$2p_8$	1,281	6,13	5,15	6,43
$2p_7$	1,363	11,9	11,3	8,19
$2p_6$	1,391	0,28	0,28	
$2p_4$	1,589	0,15	0,19	
$2p_3$	1,630	0,004	0,006	
$2p_2$	1,686	0,002	0,002	
$3d'_1$ - $2p_9$	1,211	3,89	2,93	3,5
$2p_8$	1,235	1,80	1,40	2,21
$2p_6$	1,337	14,5	13,3	
$2p_3$	1,556	0,010	0,01	0,0114
$3s''''_1$ - $2p_{10}$	0,949	0,001	0,0007	
$2p_9$	1,089	0,13	0,081	
$2p_8$	1,108	1,35	0,85	0,934
$2p_7$	1,169			
$2p_6$	1,190	0,013	0,009	
$2p_4$	1,332	16,2	14,7	14,6
$2p_3$	1,360	1,91	1,81	2,54
$2p_2$	1,400	0,013	0,013	

A 1 - II (suite)2

$3s'''_1$ - $2p_9$	1,068	1,23	0,72	
$2p_8$	1,086	0,009	0,005	
$2p_6$	1,165	0,057	0,040	
$2p_3$	1,328	18,6	16,8	16,5
$3s''_1$ - $2p_{10}$	0,934	0,18	0,083	
$2p_9$	1,070	0,17	0,097	
$2p_8$	1,088	0,50	0,31	
$2p_7$	1,147	0,61	0,41	0,415
$2p_6$	1,167	5,09	3,57	4,23
$2p_4$	1,303	0,023	0,020	
$2p_3$	1,330	0,99	0,90	
$2p_2$	1,368	12,8	12,3	6,96
$3s'_1$ - $2p_{10}$	0,888	0,016	0,006	
$2p_8$	1,026	0,025	0,013	
$2p_7$	1,078	0,22	0,13	
$2p_6$	1,095	0,61	0,37	0,445
$2p_5$	1,203	0,83	0,61	0,47
$2p_4$	1,214	3,80	2,87	5,14
$2p_3$	1,238	0,17	0,13	
$2p_2$	1,270	6,73	5,58	7,95
$2p_1$	1,505	6,34	7,36	5,81

a) voir A 1 - I

N.B. : valeurs non indiquées $A < 10^3 s^{-1}$.

A 1 - III Probabilités de transition $3p^5 5p \rightarrow 3p^5 3d$ de Ar I

($10^6 s^{-1}$)

Transitions (Paschen)	λ (μ)	$A_{th.}$ S_r	$A_{th.}$ S_∇
$3p_{10} - 3d_6$	2,003	0,82	0,40
$3d_5$	2,065	1,59	0,83
$3d_3$	2,212	0,57	0,36
$3d_2$	3,980		0,0001
$3d''_1$	3,092	0,0004	0,0005
$3s''''_1$	4,953		
$3s''_1$	5,391	0,002	0,006
$3s'_1$	7,733	0,0004	0,003
$3p_9 - 3d'_4$	2,385	2,46	1,71
$3d_4$	2,549	0,23	0,18
$3d_3$	2,082	0,10	0,047
$3d''_1$	2,843	0,013	0,013
$3d'_1$	3,099	0,13	0,16
$3s''''_1$	4,344	0,0008	0,002
$3s'''_1$	4,715	0,008	0,022
$3s''_1$	4,678		
$3p_8 - 3d_5$	1,930	0,0004	0,0004
$3d_4$	2,513	1,84	1,42
$3d_3$	2,057	0,20	0,099
$3d_2$	3,507	0,012	0,018
$3d''_1$	2,798	0,33	0,31
$3d'_1$	3,046	0,11	0,13
$3s''''_1$	4,240	0,019	0,041
$3s'''_1$	4,593	0,005	0,014
$3s''_1$	4,557	0,004	0,009
$3s'_1$	6,125		

A 1 - III (suite)1

$3p_7 - 3d_6$	1,824	0,19	0,080
$3d_5$	1,875	0,30	0,12
$3d_3$	1,995	0,53	0,25
$3d_2$	3,329	0,35	0,47
$3d''_1$	2,684	1,24	1,09
$3s''''_1$	3,983	0,052	0,10
$3s''_1$	4,262	0,012	0,027
$3s'_1$	5,603	0,0002	0,0009
$3p_6 - 3d_5$	1,863	0,63	0,26
$3d_4$	2,402	0,025	0,018
$3d_3$	1,982	2,56	1,19
$3d_2$	3,294	0,004	0,005
$3d''_1$	2,661	0,022	0,019
$3d'_1$	2,884	1,10	1,12
$3s''''_1$	3,933	0,0008	0,001
$3s'''_1$	4,234	0,010	0,024
$3s''_1$	4,204	0,064	0,13
$3s'_1$	5,504	0;001	0,004
$3p_5 - 3d_5$	1,741	1,91	0,69
$3d_2$	2,928	1,43	1,50
$3s'_1$	4,553	0,002	0,005
$3p_4 - 3d_6$	1,484	0,11	0,027
$3d_5$	1,518	0,009	0,003
$3d_3$	1,595	0,021	0,006
$3d_2$	2,347	0,0004	0,0003
$3d''_1$	2,007	0,66	0,33
$3s''''_1$	2,655	1,76	1,51
$3s''_1$	2,776		
$3s'_1$	3,289	0,19	0,25

A 1 - III (suite)2

$3p_3 - 3d_5$	1,503	0,26	0,067
$3d_4$	1,835	0,23	0,096
$3d_3$	1,580	0,39	0,12
$3d_2$	2,314	0,0007	0,0004
$3d''_1$	1,983	0,035	0,017
$3d'_1$	2,104	0,11	0,061
$3s''''_1$	2,612	0,13	0,11
$3s'''_1$	2,742	1,64	1,50
$3s''_1$	2,729	0,12	0,11
$3s'_1$	3,223	0,0007	0,0005
$3p_2 - 3d_6$	1,472	0,32	0,082
$3d_5$	1,505	0,095	0,024
$3d_3$	1,582	1,56	0,47
$3d_2$	2,319	0,015	0,010
$3d''_1$	1,987	0,010	0,005
$3s''''_1$	2,619	0,024	0,020
$3s''_1$	2,736	1,48	1,35
$3s'_1$	3,233	0,27	0,34
$3p_1 - 3d_5$	1,418	1,07	0,26
$3d_2$	2,117	0,001	0,0008
$3s'_1$	2,854	1,40	1,41

N.B. : valeurs non indiquées $A < 10^2 s^{-1}$

A 1 - IV Probabilités de transition $3p^5 5p \rightarrow 3p^5 5s$ de Ar I

$(10^6 s^{-1})$

Transitions (Paschen)	λ (μ)	$A_{th.}$ S_r	$A_{th.}$ S_ν
$3p_{10} - 2s_5$	3,133	3,12	3,44
$2s_4$	3,315	0,51	0,63
$2s_3$	5,560	0,010	0,035
$2s_2$	5,935	0,010	0,039
$3p_9 - 2s_5$	2,878	4,29	3,97
$3p_8 - 2s_5$	2,832	1,16	1,04
$2s_4$	2,980	2,83	2,80
$2s_2$	4,940	0,001	0,003
$3p_7 - 2s_5$	2,715	0,63	0,51
$2s_4$	2,850	3,61	3,27
$2s_3$	4,367	0,006	0,013
$2s_2$	4,595	0,002	0,005
$3p_6 - 2s_5$	2,692	3,14	2,52
$2s_4$	2,824	1,15	1,02
$2s_2$	4,528	0,01	0,036
$3p_5 - 2s_4$	2,551	5,94	4,30
$2s_2$	3,864	0,015	0,025
$3p_4 - 2s_5$	2,025	0,0005	0,0002
$2s_4$	2,099	0,002	0,0008
$2s_3$	2,820	2,51	2,22
$2s_2$	2,913	1,77	1,67

A 1 - IV (suite)

$3p_3 - 2s_5$	2,000	0,043	0,019
$2s_4$	2,072	0,076	0,036
$2s_2$	2,862	4,30	3,92
$3p_2 - 2s_5$	2,004	0,34	0,15
$2s_4$	2,076		
$2s_3$	2,779	2,02	1,74
$2s_2$	2,870	2,19	2,01
$3p_1 - 2s_4$	1,913	0,21	0,08
$2s_2$	2,567	6,42	4,73

N.B. : valeurs non indiquées $< 10^2 s^{-1}$

A 1 - V Durées de vie des niveaux $3p^5 5p$ de Ar I.

(10^{-9}s)

Niveaux	τ th.				τ exp.			
(Paschen)	τ_r	τ_∇	τ'_r	τ'_∇	1)	2)	3)	4)
$3p_{10}$	124	143	131	146		190 ± 3		
$3p_9$	114	136	122	139		141 ± 2	171 ± 5	63 ± 6
$3p_8$	126	141	117	139	148 ± 12	166 ± 5	130 ± 20	59 ± 6
$3p_7$	120	139	94	130	190 ± 15	149 ± 3		121 ± 13
$3p_6$	98	132	103	133	200 ± 16	124 ± 3		130 ± 13
$3p_5$	93	129	79	122	97 ± 4	95 ± 2		
$3p_4$	118	138	128	141				114 ± 11
$3p_3$	114	137	126	140	174 ± 13		80 ± 10	121 ± 12
$3p_2$	102	134	123	139				
$3p_1$	94	130	103	131	106 ± 5	71 ± 2		

N.B. τ : durée de vie calculée à partir des probabilités de transition

τ' : durée de vie approchée : Annexe II.

1) Ya. F. Verolainen and A. L. Osherovitch, Optics and Spectrosc. 25 (1968) 258.

2) J. Z. Kloze, J. Opt. Soc. Am. 58 (1968) 1509.

3) M. Chenevier and G. Goullet, J. de Phys. 30 (1969) C1-84.

4) Yu. I. Malakhov and V. G. Potyomkin, Optics and Spectrosc. 32 (1972) 129.

Appendice A 2 - Spectre de Xe I

I	Probabilités de transition	$5p^5 6p \rightarrow 5p^5 6s$
II		$5p^5 6p \rightarrow 5p^5 7s$
III		$5p^5 6p \rightarrow 5p^5 5d$
IV		$5p^5 7p \rightarrow 5p^5 6s$
V		$5p^5 7p \rightarrow 5p^5 7s$
VI		$5p^5 7p \rightarrow 5p^5 5d$
VII		$5p^5 6p \rightarrow 5p^5 6d$ et $5p^5 7p \rightarrow 5p^5 6d$
VIII	Durées de vie des niveaux	$5p^5 6p$ et $5p^5 7p$

Légende

I : couplage intermédiaire compte tenu des interactions de configuration quasi dégénérée $5p^5(6p + 7p)$ et $5p^5(6s + 5d)$.

II : couplage $J\ell$.

A 2 - I Probabilités de transition $5p^5 6p \rightarrow 5p^5 6s$ de Xe I

($10^6 s^{-1}$)

Transitions (Paschen)	S_r^I	S_∇^I	S_r^{II}	S_∇^{II}
$2p_1$ - $1s_2$	24	21	55	33
$1s_4$	1,9	0,38		
$2p_2$ - $1s_2$	17	10	32	21
$1s_3$	19	11	20	11
$1s_4$	0,08	0,0008		
$1s_5$	0,11	1,1		
$2p_3$ - $1s_2$	30	21	46	31
$1s_4$	1,6	0,42		
$1s_5$	0,56	0,62		
$2p_4$ - $1s_2$	11	6,5	13	10
$1s_3$	9,9	6,9	33	21
$1s_4$	1,4	0,56		
$1s_5$	0,15	0,14		
$2p_5$ - $1s_2$	0,05	0,001		
$1s_4$	40	31	47	32
$2p_6$ - $1s_2$	0,02	0,007		
$1s_4$	10	9,5	3,8	2,9
$1s_5$	26	22	44	29
$2p_7$ - $1s_2$	0,002	0,02		
$1s_3$	0,008	0,0008		
$1s_4$	32	26	29	24
$1s_5$	1,9	2,3	7,6	5,2

A 2 - I (suite)

$2p_8$ - $1s_5$	40	29	39	30
$2p_9$ - $1s_2$	2×10^{-5}	0,03		
$1s_4$	19	17	25	24
$1s_5$	11	9,5	3,6	2,9
$2p_{10}$ - $1s_2$	2×10^{-6}	0,002		
$1s_3$	0,006	0,009		
$1s_4$	2,6	1,3	3,5	4
$1s_5$	32	23	24	22

A 2 - II Probabilités de transition $5p^5 6p \rightarrow 5p^5 7s$ de Xe I

($10^6 s^{-1}$)

Transitions		S_r^I	S_∇^I
$2p_1$	$2s_4$	1,3	1,0
$2p_2$	$2s_4$	0,20	0,16
	$2s_5$	1,0	0,85
$2p_3$	$2s_4$	0,002	0,007
	$2s_5$	0,67	0,53
$2p_4$	$2s_4$	0,65	0,63
	$2s_5$	0,53	0,43

A 2 - III Probabilités de transition $5p^5 6p \rightarrow 5p^5 5d$ de Xe I

($10^6 s^{-1}$)

Transitions		S_r^I	S_∇^I
$2p_1$	$3d_5$	9,2	5,5
	$3d_2$	0,20	0,13
$2p_2$	$3d_6$	3,1	2,8
	$3d_5$	1,4	1,5
	$3d_2$	0,01	0,002
	$3d_3$	1,3	0,05
	3d"	0,008	0,002
$2p_3$	$3d_5$	5,0	5,2
	$3d_2$	0,003	0,0008
	$3d_3$	0,05	0,09
	3d"	0,03	0,007
	$3d_4$	0,33	0,003
	$3d'_1$	0,06	0,04
$2p_4$	$3d_6$	2,8	3,3
	$3d_5$	0,54	1,5
	$3d_2$	0,01	0,09
	$3d_3$	0,006	4×10^{-5}
	3d"	0,03	0,38
$2p_5$	$3d_5$	1×10^{-5}	6×10^{-5}

A 2 - IV Probabilités de transition $5p^5 7p \rightarrow 5p^5 6s$ de Xe I

Transitions		S_r^I	S_∇^I	S_r^{II}	S_∇^{II}	$(10^6 s^{-1})$
$3p_5$	$1s_2$	3,7	4,0			
	$1s_4$	7,5	3,9	1,6	1,4	
$3p_6$	$1s_2$	1,5	1,3			
	$1s_4$	0,9	0,64	0,16	0,14	
	$1s_5$	3,2	1,4	1,7	1,4	
$3p_7$	$1s_2$	4,4	2,8			
	$1s_3$	7,1	4,3			
	$1s_4$	1,4	1,2	1,3	1,2	
	$1s_5$	0,28	0,16	0,31	0,25	
$3p_8$	$1s_5$	1,6	1,4	1,8	1,5	
$3p_9$	$1s_2$	0,44	0,40			
	$1s_4$	0,85	0,86	1,4	1,3	
	$1s_5$	0,54	0,40	0,18	0,15	
$3p_{10}$	$1s_2$	2,1	2,5			
	$1s_3$	0,001	0,16			
	$1s_4$	0,01	0,09	0,24	0,23	
	$1s_5$	0,02	0,05	1,4	1,2	

A 2 - V Probabilités de transition $5p^5 7p \rightarrow 5p^5 7s$ de Xe I

Transitions		S_r^I	S_∇^I	S_r^{II}	S_∇^{II}	$(10^6 s^{-1})$
$3p_5$	$2s_4$	3,7	3,5	4,7	3,6	
$3p_6$	$2s_4$	1,5	1,4	0,41	0,34	
	$2s_5$	2,8	2,2	4,6	3,3	
$3p_7$	$2s_4$	2,7	2,5	3,6	2,9	
	$2s_5$	0,24	0,19	0,90	0,63	
$3p_8$	$2s_5$	4,2	3,5	4,2	3,5	
$3p_9$	$2s_4$	1,9	1,9	2,7	2,8	
	$2s_5$	1,3	1,1	0,38	0,33	
$3p_{10}$	$2s_4$	0,21	0,25	0,31	0,44	
	$2s_5$	1,8	1,6	2,1	2,4	

A 2 - VI Probabilités de transition $5p^5 7p \rightarrow 5p^5 5d$ de Xe I

Transitions		S_r^I	S_∇^I	S_r^{II}	S_∇^{II}	$(10^6 s^{-1})$
$3p_5$	$3d_5$	0,90	0,48	1,3	0,82	
	$3d_2$	0,06	1,0	0,23	0,46	
$3p_6$	$3d_5$	0,73	0,80	0,13	0,08	
	$3d_4$	0,02	1×10^{-5}			
	$3d_3$	0,45	0,29	0,65	0,44	
	$3d_2$	8×10^{-5}	2×10^{-5}	0,01	0,03	
	3d"	2×10^{-4}	0,004	0,05	0,05	
	$3d'_1$	0,38	0,84	0,56	0,68	
$3p_7$	$3d_6$	0,99	1,2	0,09	0,05	
	$3d_5$	0,49	0,83	0,04	0,03	
	$3d_3$	0,07	0,13	0,12	0,08	
	$3d_2$	0,08	0,16	0,12	0,24	
	3d"	0,67	0,47	0,77	0,79	
$3p_8$	$3d'_4$	1,7	1,2	1,7	1,2	
	$3d_4$	0,15	0,13	0,05	0,04	
	$3d_3$	0,05	0,06	0,04	0,03	
	3d"	0,009	0,01	0,009	0,01	
	$3d'_1$	0,09	0,12	0,15	0,20	
$3p_9$	$3d_5$	0,35	0,36			
	$3d_4$	1,1	0,93	1,2	1,1	
	$3d_3$	0,05	0,007	0,004	0,003	
	$3d_2$	0,005	0,01	0,006	0,015	
	3d"	0,21	0,23	0,17	0,20	
	$3d'_1$	0,03	0,03	0,01	0,01	
$3p_{10}$	$3d_6$	0,87	0,50	0,35	0,25	
	$3d_5$	2,8	2,5	0,64	0,49	
	$3d_3$	0,42	0,49	0,71	0,58	
	$3d_2$	0,002	0,004	0,02	0,06	
	3d"	0,007	1×10^{-6}			

A 2 - VII Probabilités de transition $5p^5 6p \rightarrow 5p^5 6d$ de Xe I

$5p^5 7p \rightarrow 5p^5 6d$ $(10^3 s^{-1})$

Transitions	S_r^I	S_∇^I
$2p_1 - 4d_5$	3,2	3,1
$2p_2 - 4d_6$	4,9	2,3
$4d_5$	9,2	2,2
$4d_3$	4,8	4,3
$2p_3 - 4d_5$	0,66	0,15
$4d_4$	0,05	0,68
$4d_3$	0,79	0,16
$3p_5 - 4d_5$	0,15	0,11
$3p_6 - 4d_5$	0,05	0,94
$3p_7 - 4d_6$	0,05	0,27
$4d_5$	0,02	0,08
$4d_3$	0,001	0,27

A 2 - VIII Durées de vie des niveaux $5p^5 6p$ et $5p^7 7p$ de Xe I (10^{-9}s)

Niveaux (Paschen)	τ théorique S_r^I	S_∇^I	S_r^{II}	S_∇^{II}	τ expérimental 1)	2)	3)	4)	5)
$5p^5 6p$									
$2p_1$	27,2	35,0	18,1	30,0	30 ± 3	38,5 ± 1,5			
$2p_2$	23,9	36,1	19,2	30,6	35 ± 2	43,5 ± 1,5			
$2p_3$	26,3	35,6	21,5	31,8	34 ± 2	39 ± 1,5	38,1 ± 1,3		
$2p_4$	37,2	48,8	22,1	32,1					
$2p_5$	24,7	32,3	21,0	31,5	30 ± 4	40 ± 12			
$2p_6$	27,4	31,7	21,1	31,6	48 ± 6	33 ± 20	38,8 ± 1,3		
$2p_7$	29,0	35,2	27,1	34,3			35,9 ± 1,5		
$2p_8$	24,7	34,4	25,4	33,6			21,4 ± 4,5	25 ± 4	
$2p_9$	32,9	37,0	35,4	37,4				35 ± 5	
$2p_{10}$	29,0	40,5	36,4	37,9					
$5p^5 7p$									
$3p_5$	62,7	77,5	125	157	115 ± 9	87 ± 5			
$3p_6$	86,8	113	121	154	203 ± 15	152 ± 15			155 ± 5
$3p_7$	54,2	71,5	136	161	140 ± 8	101 ± 6			
$3p_8$	128	156	125	156		141 ± 10			150 ± 5
$3p_9$	148	160	165	171		200 ± 12			
$3p_{10}$	121	123	174	176		143 ± 4			

1) Ya. F. Verolainen and A. L. Osherovitch, Optics and Spectrosc. 27 (1969) 14
2) L. Allen, D. G. C. Jones and J. Schofield, J. Opt. Soc. Am. 59 (1969) 842
3) M. Husson and J. Margerie, Optics Communication 5 (1972) 139
4) M. Tsukakoshi and K. Shimoda, J. Phys. Soc. Japan 26 (1969) 758
5) M. Chenevier, Comptes Rendus, 268 (1969) 1179.

Appendice A 3 - Spectres de K II et Ca III

K II	I	Probabilités de transition	$3p^5 4p \rightarrow 3p^5 4s$
	II		$3p^5 4p \rightarrow 3p^5 3d$
	III		$3p^5 5s \rightarrow 3p^5 4p$
	IV	Probabilités de transition et forces d'oscillateur	$3p^5 5s \rightarrow 3p^6$
Ca III	V	Probabilités de transition	$3p^5 4p \rightarrow 3p^5 4s$
	VI		$3p^5 4p \rightarrow 3p^5 3d$
	VII		$3p^5 5s \rightarrow 3p^5 4p$
	VIII		$3p^5 4d \rightarrow 3p^5 4p$
	IX	Probabilités de transition et forces d'oscillateur	$3p^5 5s \rightarrow 3p^6$; $3p^5 4d \rightarrow 3p^6$

A 3 - I Probabilités de transition $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 4s$ de K II

$(10^6 s^{-1})$

Transitions (Paschen)	λ (Å)	$A_{th.}$ S_r	$A_{th.}$ S_∇
$2p_{10} - 1s_5$	4830	77,9	96,5
$1s_4$	5007	32,6	44,7
$1s_3$	5537	1,10	1,58
$1s_2$	5971	0,51	0,89
$2p_9 - 1s_5$	4187	137	125
$2p_8 - 1s_5$	4136	42,8	38,0
$1s_4$	4265	62,7	59,9
$1s_2$	4945	2,45	3,14
$2p_7 - 1s_5$	3996	14,5	11,9
$1s_4$	4116	62,6	55,1
$1s_3$	4468	17,1	17,5
$1s_2$	4746	0,15	0,17
$2p_6 - 1s_5$	3899	68,4	53,5
$1s_4$	4013	5,37	4,25
$1s_2$	4610	37,5	41,4
$2p_5 - 1s_4$	3769	75,4	53,5
$1s_2$	4290	10,8	10,5
$2p_4 - 1s_5$	3740	6,60	4,69
$1s_4$	3845	1,48	1,04
$1s_3$	4150	55,2	49,8
$1s_2$	4389	55,4	55,4

A 3 - I (suite)

$2p_3 - 1s_5$	3682	26,6	18,2
$1s_4$	3784	25,9	18,8
$1s_2$	4310	80,5	78,0
$2p_2 - 1s_5$	3619	24,3	16,1
$1s_4$	3717	4,55	3,12
$1s_3$	4002	48,1	40,6
$1s_2$	4224	70,8	65,85
$2p_1 - 1s_4$	3171	8,96	4,81
$1s_2$	3532	227	147,80

A 3 - II Probabilités de transition $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 3d$ de K II

($10^6 s^{-1}$)

Transitions	λ (Å)	$A_{th.}$ S_r	$A_{th.}$ S_∇
$^3S_1 - {}^3P_0$	5058	8,23	12,0
$^3P_1$	5344	0,043	0,22
$^3P_2$	5472	2,23	4,70
$^3F_2$	8560		0,001
$^1D_2$	25942		0,002
$^3D_2$	35569		0,036
$^3D_1$	36296		0,009
$^3D_3 - {}^3P_2$	4660	5,03	5,45
$^3F_4$	6122	13,8	31,1
$^3F_3$	6430	1,22	3,03
$^3F_2$	6729	0,036	0,098
$^1D_2$	14215	0,009	0,10
$^3D_3$	14310	0,11	1,37
$^3D_2$	16690	0,008	0,14
$^1F_3$	17345	0,032	0,59
$^3D_2 - {}^3P_1$	4506	22,4	23,3
$^3P_2$	4596	3,56	3,98
$^3F_3$	6309	9,84	23,4
$^3F_2$	6596	1,27	3,30
$^1D_2$	13638	0,17	1,94
$^3D_3$	13726	0,13	1,49
$^3D_2$	15902	0,016	0,25
$^3D_1$	16045	0,019	0,30
$^1F_3$	16495	0,062	1,00

A 3 - II (suite)1

$^3D_1$ - $^3P_0$	4150	11,7	10,9
$^3P_1$	4341	33,1	32,6
$^3P_2$	4425	3,04	3,28
$^3F_2$	6248	11,4	26,7
$^1D_2$	12229	0,10	0,93
$^3D_2$	14017	0,038	0,45
$^3D_1$	14128	0,27	3,23
$^1D_2$ - $^3P_1$	4227	19,6	18,9
$^3P_2$	4306	18,4	19,0
$^3F_3$	5774	1,05	2,09
$^3F_2$	6014	0,14	0,29
$^1D_2$	11363	0,001	0,011
$^3D_3$	11423	1,66	13,0
$^3D_2$	12891	0,29	2,94
$^3D_1$	12985	0,015	0,16
$^1F_3$	13278	0,09	0,96
$^3P_0$ - $^3P_1$	3956	105	89,2
$^3D_1$	10731	2,57	17,7
$^1P_1$ - $^3P_0$	3875	8,85	6,67
$^3P_1$	4041	12,6	11,1
$^3P_2$	4113	4,18	4,02
$^3F_2$	5644	3,16	6,02
$^1D_2$	10111	2,65	16,2
$^3D_2$	11303	0,004	0,034
$^3D_1$	11376	0,008	0,063

A 3 - II (suite)2

$^3P_2$ - $^3P_1$	3974	12,5	10,7
$^3P_2$	4044	17,1	15,9
$^3F_3$	5312	2,21	3,74
$^3F_2$	5514	0,28	0,51
$^1D_2$	9701	0,25	1,41
$^3D_3$	9745	0,19	1,11
$^3D_2$	10794	0,013	0,092
$^3D_1$	10860		
$^1F_3$	11063	2,02	14,8
$^3P_1$ - $^3P_0$	3745	3,41	2,21
$^3P_1$	3900	2,16	1,86
$^3P_2$	3968	15,9	14,3
$^3F_2$	5374	0,026	0,046
$^1D_2$	9275	0,002	0,013
$^3D_2$	10269	2,50	15,8
$^3D_1$	10329	0,38	2,45
$^1S_0$ - $^3P_1$	3302	13,3	7,39
$^3D_1$	6982	0,18	0,53

valeurs non indiquées $< 10^3 s^{-1}$

A 3 - III Probabilités de transition $3p^5 5s \rightarrow 3p^5 4p$ de K II ($10^6 s^{-1}$)

Transitions (Paschen)			λ (Å)	A th S_r	A th S_∇
$2s_5$	-	$2p_{10}$	3405	50,3	33,5
		$2p_9$	3819	123	103
		$2p_8$	3862	27,1	23,3
		$2p_7$	3993	5,00	4,57
		$2p_6$	4095	35,0	33,7
		$2p_4$	4286	1,82	1,92
		$2p_3$	4364	11,0	12,1
		$2p_2$	4456	5,45	6,23
$2s_4$	-	$2p_{10}$	3357	21,0	13,6
		$2p_8$	3801	98,3	81,8
		$2p_7$	3927	49,8	44,2
		$2p_6$	4026	38,6	36,0
		$2p_5$	4306	13,7	14,6
		$2p_4$	4211	14,0	14,3
		$2p_3$	4286	2,74	2,90
		$2p_2$	4375	0,29	0,32
		$2p_1$	5489	3,21	5,56
$2s_3$	-	$2p_{10}$	3173	30,3	17,5
		$2p_7$	3677	63,7	49,5
		$2p_4$	3924	102	90,3
		$2p_2$	4066	64,8	61,6
$2s_2$	-	$2p_{10}$	3144	14,6	8,29
		$2p_8$	3529	2,99	2,14
		$2p_7$	3638	5,84	4,44
		$2p_6$	3722	31,3	25,0
		$2p_5$	3961	8,54	7,71
		$2p_4$	3880	26,5	22,9
		$2p_3$	3944	104	93,2
		$2p_2$	4019	40,1	37,2
		$2p_1$	4940	9,10	12,8

A 3 - IV Probabilité d'émission ($10^6 s^{-1}$) et force d'oscillateur d'absorption $3p^5 5s \rightarrow 3p^6$ de K II

Transitions (Paschen)	λ (Å)	A th S_r	A th S_∇	f th. f_r	f th. f_∇
$2s_4$ - $1p_0$	469,5	374	306	0,037	0,030
$2s_2$ - $1p_0$	465,1	382	306	0,037	0,030

A 3 - V Probabilités de transition $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 4s$ de Ca III

($10^6 s^{-1}$)

Transitions	λ(Å)	$A_{th.}$ S_r	$A_{th.}$ S_∇
$^3S_1 - {}^3P_2$	3374	127	148
$^3P_1$	3539	37,1	47,5
$^3P_0$	3763	8,89	12,9
$^1P_1$	4083	2,44	4,16
$^3D_3 - {}^3P_2$	2901	293	252
$^3D_2 - {}^3P_2$	2871	102	85,8
$^3P_1$	2989	172	157
$^1P_1$	3369	3,79	4,39
$^3D_1 - {}^3P_2$	2772	34,8	27,3
$^3P_1$	2883	199	169
$^3P_0$	3029	59,2	55,6
$^1P_1$	3234	0,046	0,049
$^1D_2 - {}^3P_2$	2689	174	129
$^3P_1$	2792	49,5	39,5
$^1P_1$	3121	88,8	88,4
$^1P_1 - {}^3P_2$	2591	21,0	14,4
$^3P_1$	2688	26,8	19,8
$^3P_0$	2815	128	104
$^1P_1$	2990	128	117
$^3P_2 - {}^3P_2$	2542	83,2	55,0
$^3P_1$	2635	80,6	57,2
$^1P_1$	2925	172	151

A 3 - V (suite)

$^3P_0 - {}^3P_1$	2622	363	255
$^1P_1$	2909	24,9	21,5
$^3P_1 - {}^3P_2$	2498	75,6	48,2
$^3P_1$	2588	13,0	8,90
$^3P_0$	2706	110	82,5
$^1P_1$	2867	151	127
$^1S_0 - {}^3P_1$	2127	63,5	29,4
$^1P_1$	2313	529	289

A 3 - VI Probabilités de transition $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 3d$ de Ca III

($10^6 s^{-1}$)

Transitions	$\lambda(\mathring{A})$	$A_{th.}$	
		S_r	S_V
$^3S_1 - {}^3P_0$	1453	82,7	62,7
$^3P_1$	1463	218	168
$^3P_2$	1485	279	220
$^3F_2$	1728	0,024	0,026
$^1D_2$	2157	0,069	0,12
$^3D_2$	2232	0,75	1,34
$^3D_1$	2234	0,24	0,43
$^3D_3 - {}^3P_2$	1385	7,94	5,48
$^3F_4$	1545	390	334
$^3F_3$	1571	37,9	33,6
$^3F_2$	1595	1,22	1,12
$^1D_2$	1953	1,57	2,14
$^3D_3$	1973	25,0	35,0
$^3D_2$	2015	1,90	2,76
$^1F_3$	2057	3,82	5,80
$^3D_2 - {}^3P_1$	1360	11,1	7,35
$^3P_2$	1379	1,15	0,78
$^3F_3$	1562	297	260
$^3F_2$	1586	41,7	37,6
$^1D_2$	1940	27,7	37,4
$^3D_3$	1959	10,5	14,5
$^3D_2$	2000	4,23	6,07
$^3D_1$	2002	4,65	6,69
$^1F_3$	2042	20,8	31,1

A 3 - VI (suite)1

$^3D_1$ - $^3P_0$	1329	16,4	10,4
$^3P_1$	1337	0,24	0,16
$^3P_2$	1355	8,69	5,73
$^3F_2$	1556	344	299
$^1D_2$	1894	9,80	12,6
$^3D_2$	1952	6,16	8,43
$^3D_1$	1954	46,0	63,1
$^1D_2$ - $^3P_1$	1318	28,5	17,8
$^3P_2$	1335	66,1	42,3
$^3F_3$	1507	22,9	18,6
$^3F_2$	1529	3,22	2,70
$^1D_2$	1855	0,18	0,22
$^3D_3$	1872	142	178
$^3D_2$	1910	41,0	53,7
$^3D_1$	1912	2,00	2,63
$^1F_3$	1948	42,0	57,2
$^1P_1$ - $^3P_0$	1286	8,94	5,31
$^3P_1$	1294	17,4	10,4
$^3P_2$	1311	26,0	16,1
$^3F_2$	1497	66,7	53,7
$^1D_2$	1808	213	249
$^3D_2$	1860	1,10	1,36
$^3D_1$	1862	0,99	1,23

A 3 - VI (suite)2

$^3P_2$ - $^3P_1$	1282	2[illegible]	[illegible],8
$^3P_2$	1298	99,9	6 .4
$^3F_3$	1460	47,5	36,3
$^3F_2$	1480	0,54	5,14
$^1D_2$	1784	[illegible]	2[illegible],8
$^3D_3$	1800	49,1	5[illegible],2
$^3D_2$	1835	1,25	1,51
$^3D_1$	1837	[illegible]	[illegible]
$^1F_3$	1870	[illegible]	[illegible]
$^3P_0$ - $^3P_1$	1278	198	113
$^3D_1$	1830	234	282
$^3P_1$ - $^3P_0$	1263	30,5	[illegible],4
$^3P_1$	1270	16,7	9,65
$^3P_2$	1287	89,6	53,[illegible]
$^3F_2$	1465	0,92	[illegible],71
$^1D_2$	1762	0,45	0,50
$^3D_2$	1812	205	242
$^3D_1$	1814	32,[illegible]	38,6
$^1S_0$ - $^3P_1$	1148	4,03	1,91
$^3D_1$	1575	4,75	4.23
$^1P_1$	8635	2,86	76,5

A 3 - VII Probabilités de transition $3p^5 5s \rightarrow 3p^5 4p$ de Ca III
($10^6 s^{-1}$)

Transitions (Paschen - L S)		λ (Å)	A th. S_r	A th. S_v
$2s_5$ -	$^3S_1$	1794	191	144
	$^3D_3$	1965	439	402
	$^3D_2$	1979	54,4	53,9
	$^3D_1$	2028	4,87	5,53
	$^1D_2$	2075	24,8	31,1
	$^1P_1$	2137	3,61	4,21
	$^3P_2$	2172	39,3	44,5
	$^3P_1$	2205	121	126
$2s_4$ -	$^3S_1$	1773	107	76,8
	$^3D_2$	1953	267	248
	$^3D_1$	2002	256	237
	$^1D_2$	2047	137	138
	$^1P_1$	2108	49,3	53,3
	$^3P_2$	2141	3,86	4,61
	$^3P_0$	2150	2,36	4,49
	$^3P_1$	2173	1,14	0,83
	$^1S_0$	2656	20,1	33,2
$2s_3$ -	$^3S_1$	1699	139	92,7
	$^3D_1$	1907	240	208
	$^1P_1$	2004	305	297
	$^3P_1$	2063	201	208
$2s_2$ -	$^3S_1$	1689	67,0	44,4
	$^3D_2$	1851	14,9	12,2
	$^3D_1$	1895	27,4	23,4
	$^1D_2$	1936	113	100
	$^1P_1$	1990	63,9	62,5
	$^3P_2$	2019	342	336
	$^3P_0$	2027	29,1	29,1
	$^3P_1$	2048	98,8	103
	$^1S_0$	2471	49,7	70,0

A 3 - VIII Probabilités de transition $3p^5 4d \rightarrow 3p^5 4p$ de Ca III ($10^6 s^{-1}$)

Transitions	$\lambda(\mathring{A})$	A_{th}	
		S_r	S_V
$^3P_0 - {}^3S_1$	1981	871	675
$^3D_1$	2271	77,7	78,0
$^1P_1$	2408	48,8	57,4
$^3P_1$	2494	124	155
$^3P_1 - {}^3S_1$	1968	785	599
$^3D_2$	2192	36,3	33,2
$^3D_1$	2253	12,1	12,8
$^1D_2$	2312	98,3	105
$^1P_1$	2389	24,6	27,9
$^3P_2$	2432	53,1	63,5
$^3P_0$	2443	56,4	67,7
$^3P_1$	2473	42,5	51,9
$^1S_0$	3118	0,013	0,023
$^3P_2 - {}^3S_1$	1943	600	444
$^3D_3$	2144	17,9	14,7
$^3D_2$	2161	17,7	17,2
$^3D_1$	2221	22,1	22,0
$^1D_2$	2277	245	255
$^1P_1$	2352	28,5	31,6
$^3P_2$	2394	137	157
$^3P_1$	2434	8,34	10,01
$^3F_4 - {}^3D_3$	2124	1077	961

A 3 - VIII (suite)1

$^3F_3$ - $^3D_3$	2099	171	149
$^3D_2$	2115	922	816
$^1D_2$	2226	0,68	0,66
$^3P_2$	2338	0,017	0,018
$^3F_2$ - $^3S_1$	1877	0,30	0,21
$^3D_3$	2064	19,2	16,2
$^3D_2$	2080	343	293
$^3D_1$	2135	701	633
$^1D_2$	2187	3,62	3,43
$^1P_1$	2256	15,4	15,5
$^3P_2$	2294	1,32	1,37
$^3P_1$	2331	0,55	0,59
$^1F_3$ - $^3D_3$	2034	185	151
$^3D_2$	2049	44,2	36,8
$^1D_2$	2153	828	760
$^3P_2$	2257	9,68	9,77
$^3D_1$ - $^3S_1$	1793	0,047	0,002
$^3D_2$	1977	129	106
$^3D_1$	2027	300	237
$^1D_2$	2074	0,48	0,17
$^1P_1$	2136	5,67	4,48
$^3P_2$	2170	1,30	1,33
$^3P_0$	2179	519	493
$^3P_1$	2203	112	108
$^1S_0$	2701	1,78	2,88

A 3 - VIII (suite)2

$^1D_2$ - $^3S_1$	1789	0,28	0,18
$^3D_3$	1958	4,97	3,79
$^3D_2$	1972	33,6	25,9
$^3D_1$	2021	88,5	[illegible]
$^1D_2$	2068	10,1	8,60
$^1P_1$	2130	832	747
$^3P_2$	2164	113	105
$^3P_1$	2197	0,84	0,81
$^3D_3$ - $^3D_3$	1939	41,1	30,6
$^3D_2$	1953	7,09	5,35
$^1D_2$	2047	48,5	41,3
$^3P_2$	2141	972	882
$^3D_2$ - $^3S_1$	1772	80,0	57,5
$^3D_3$	1939	4,55	5,35
$^3D_2$	1952	71,1	57,1
$^3D_1$	2001	25,0	20,7
$^1D_2$	2046	232	200
$^1P_1$	2107	0,005	0,02
$^3P_2$	2140	21,2	17,8
$^3P_1$	2172	645	597
$^1P_1$ - $^3S_1$	1549	0,002	0,0004
$^3D_2$	1684	3,05	1,57
$^3D_1$	1720	48,1	28,4
$^1D_2$	1754	13,5	7,49
$^1P_1$	1798	448	291
$^3P_2$	1823	6,18	3,54
$^3P_0$	1829	0,22	0,14
$^3P_1$	1846	319	212
$^1S_0$	2183	509	477

A 3 - IX Probabilité d'émission et force d'oscillateur d'absorption

$3p^5 5s \rightarrow 3p^6$ et $3p^5 4d \rightarrow 3p^6$ de Ca III

Transitions	λ (Å)	$A(10^6 s^{-1})$		f	
		S_r	S_∇	S_r	S_∇
$3p^5 5s \rightarrow 3p^6$					
$2s_4 - {}^1S_0$	304	854	866	0,0356	0,0361
$2s_2 - {}^1S_0$	302	957	953	0,0392	0,0390
$3p^5 4d \rightarrow 3p^6$					
${}^3P_1 - {}^1S_0$	309	2,54	2,62	0,0001	0,0001
${}^3D_1 - {}^1S_0$	305	87,2	87,9	0,0036	0,0037
${}^1P_1 - {}^1S_0$	297	324	302	0,0128	0,0120

Appendice A 4 - Métalloïdes

I Probabilités de transition $3p^3 4p \rightarrow 3p^2 4s$ de P I

II Probabilités de transition $4p^3 5p \rightarrow 4p^3 5s$ de Se I

III Durées de vie des niveaux $3s3p^4\ {}^4P$ de la séquence de P I

IV Durées de vie des niveaux $3s3p^4\ {}^2D$ de A IV

V Durées de vie des niveaux $3s3p^5\ {}^3P$ de la séquence de S I .

A 4 - I Probabilités de transition $3p^2 4p \rightarrow 3p^2 4s$ de P I

($10^6 s^{-1}$)

Transitions	λ (Å)	A_1	A_{LS}
$3p^2(^3P)4p \rightarrow 3p^2(^3P)4s$			
$^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$	15716	3,13	2,79
$^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$	16487	4,47	4,84
$^4D_{1/2} - {}^4P_{1/2}$	10599	23,8	22,8
$^4D_{3/2} - {}^4P_{1/2}$	10514	14,2	11,7
$^4D_{1/2} - {}^4P_{3/2}$	10772	3,34	4,34
$^4D_{3/2} - {}^4P_{3/2}$	10684	12,4	14,2
$^4D_{5/2} - {}^4P_{3/2}$	10532	22,3	19,5
$^4D_{3/2} - {}^4P_{5/2}$	10976	0,64	1,23
$^4D_{5/2} - {}^4P_{5/2}$	10816	5,10	7,71
$^4D_{7/2} - {}^4P_{5/2}$	10584	27,4	27,2
$^4P_{1/2} - {}^4P_{1/2}$	9611	4,62	6,11
$^4P_{3/2} - {}^4P_{1/2}$	9596	16,7	15,3
$^4P_{1/2} - {}^4P_{3/2}$	9753	30,3	29,2
$^4P_{3/2} - {}^4P_{3/2}$	9737	13,0	4,70
$^4P_{5/2} - {}^4P_{3/2}$	9566	7,20	11,1
$^4P_{3/2} - {}^4P_{5/2}$	9979	5,57	14,7
$^4P_{5/2} - {}^4P_{5/2}$	9799	27,1	24,2
$^2D_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	11190	17,9	19,3
$^2D_{3/2} - {}^2P_{3/2}$	11576	2,47	3,50
$^2D_{5/2} - {}^2P_{3/2}$	11186	21,9	23,2
$^4S_{3/2} - {}^4P_{1/2}$	9178	1,10	7,01
$^4S_{3/2} - {}^4P_{3/2}$	9307	5,74	13,4
$^4S_{3/2} - {}^4P_{5/2}$	9528	28,6	18,8

A 4 - 1 (suite)

$^2P_{1/2} - {}^2P_{1/2}$	9906	20,2	22,3
$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	9792	4.49	5,77
$^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$	10207	11,2	10,2
$^2P_{3/2} - {}^2P_{3/2}$	[illegible]	[illegible]	[illegible]

$3p^2(^1D)4p \rightarrow 3p^2(^1D)4s$

$^2D_{3/2} - {}^2D_{3/2}$	10970	20,8	22,1
$^2D_{5/2} - {}^2D_{3/2}$	10934	0,86	1,66
$^2D_{3/2} - {}^2D_{5/2}$	10971	3,99	2,46
$^2D_{5/2} - {}^2D_{5/2}$	10935	23,2	23,2

A 4 - II Probabilités de transition $4p^3 5p \rightarrow 4p^3 5s$ de Se I.

$(10^6 s^{-1})$

Transitions	λ (Å)	A_{LS}	A_1
$4p^3(^4S)5p \rightarrow 4p^3(^4S)5s$			
$^5P_1 - {}^5S_2$	9041	42,3	41,9
$^5P_2 - {}^5S_2$	9004	42,8	42,0
$^5P_3 - {}^5S_2$	8921	44,0	44,0
$^3P_2 - {}^3S_1$	10330	28,3	27,5
$^3P_1 - {}^3S_1$	10389	27,9	27,4
$^3P_0 - {}^3S_1$	10310	28,5	28,2
$4p^3(^2D)5p \rightarrow 4p^3(^2D)5s$			
$^3D_1 - {}^3D_1$	9828	24,7	15,7
$^3D_1 - {}^3D_2$	9972	7,87	7,56
$^3D_2 - {}^3D_1$	9306	5,81	5,00
$^3D_2 - {}^3D_2$	9435	25,8	30,0
$^3D_2 - {}^3D_3$	9823	5,12	1,97
$^3D_3 - {}^3D_2$	8926	4,88	5,51
$^3D_3 - {}^3D_3$	9273	34,8	29,3
$^3F_2 - {}^3D_1$	9143	34,3	35,5
$^3F_2 - {}^3D_2$	9268	6,10	4,43
$^3F_2 - {}^3D_3$	9642	0,15	0,46
$^3F_3 - {}^3D_2$	9184	35,8	27,8
$^3F_3 - {}^3D_3$	9552	3,98	7,68
$^3F_4 - {}^3D_3$	9085	41,7	41,7
$^1P_1 - {}^1D_2$	10653	25,8	16,7
$^1F_3 - {}^1D_2$	10220	29,3	22,9

A 4 - II (suite)

$^3P_0 - {}^3D_1$	8095	58,9	58,1
$^3P_1 - {}^3D_1$	8063	14,9	10,8
$^3P_1 - {}^3D_2$	8159	43,1	42,8
$^3P_2 - {}^3D_1$	8057	0,60	0,036
$^3P_2 - {}^3D_2$	8154	8,64	4,16
$^3P_2 - {}^3D_3$	8442	43,6	46,0
$^1D_2 - {}^1D_2$	8453	51,7	53,3

A 4 - III Durées de vie des niveaux $3s3p^4\ ^4P$ de la séquence de P I (10^{-9}s)

		P I	S II	Cl III	ArIV	K V
τ_1		1,6	1,0	0,7	0,5	0,4
τ_{IC}		25	20	9,5	4,5	3,2
τ exp	a)		25 ± 3			
	b)		15 ± 4			
	c)		25 ± 6			
	d)		22 ± 2		3,75 ± 0,4	
	e)			10,7 ± 0,8		
	f)				2,5 ± 0,5	
	g)					3,1 ± 0,3
	h)				0,99 ± 0,19 1,02 ± 0,51	

a) réf. 9 de l'annexe 5
b) - 10 -
c) - 2 -
d) - 8 -
e) - 6 -
f) - 4 -
g) T. Andersen, O. H. Madsen and G. Sørensen, à paraître
communication personnelle
h) A. E. Livingston, D. J. Irwin and J. A. Kernahan
J. Opt. Soc. Am. 62 (1972) 1303
i) D. J. Irwin, A. E. Livingston and J. A. Kernahan, à paraître dans "Proceeding of the third international conference on Beam Foil Spectroscopy - Tucson 1972".

A 4 - IV Durées de vie du niveau $3s3p^4\ ^2D$ de A IV (10^{-9}s)

τ_1	τ_{IC}	τexp	
		2,7 ± 0,5	f)
0,24	2,3	2,59± 0,10 1,97± 0,19	h)
		2,73± 0,12	i)

N.B. voir références A 4 - III

A 4 - V Durées de vie des niveaux $3s3p^5\ ^3P$ de la séquence de S I (10^{-9}s)

	S I	Cl II	A III	K IV	Ca V
τ_1	0,58	0,35	0,26	0,20	0,15
τ_{IC}	100	6,6 ± 3,3	3 ± 1	1,6	1,1
d)		8,8 ± 0,3	3,6 ± 0,2		
f)			3,0 ± 0,6		
e)		7,5 ± 0,8			
b)	830 ± 200				
h)			4,0 ± 0,2		
g)				2,1 ± 0,1	1,23 ± 0,10

N.B. voir références A 4 - III

Service de Reprographie
C.N.R.S.
Gif